





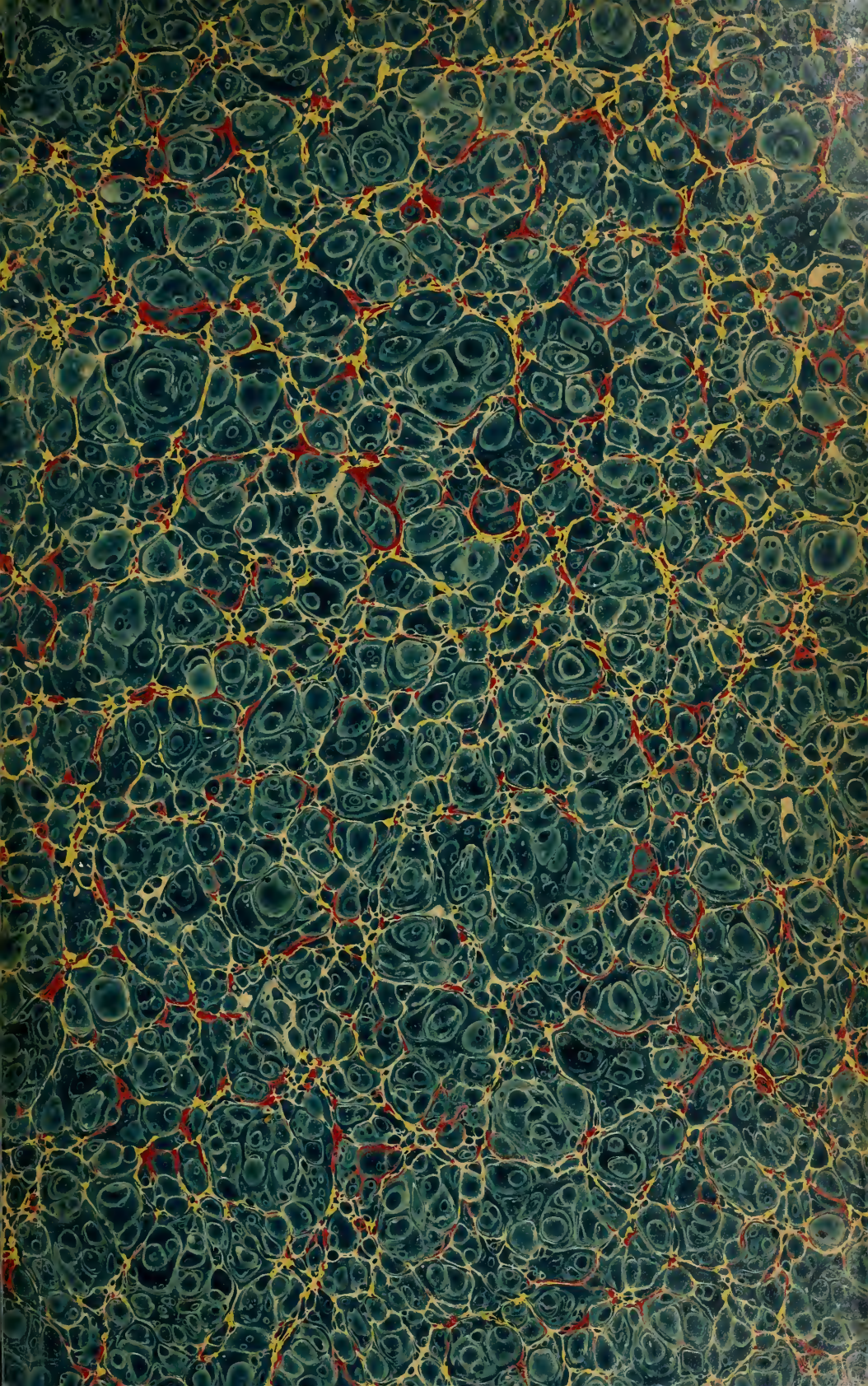
289.6

Jan 22 1877

Library of the Museum  
OF  
COMPARATIVE ZOÖLOGY,  
AT HARVARD COLLEGE, CAMBRIDGE, MASS.

The gift of the *Jenaische Gesell-  
schaft für Medicin  
und Wissenschaft*  
No. 6692.  
March 30. 1877.

















Mar. 30. 77  
a. a.

# Jenaische Zeitschrift

für

## NATURWISSENSCHAFT

herausgegeben

von der

medizinisch - naturwissenschaftlichen Gesellschaft  
zu Jena.

---

Zehnter Band.

Neue Folge, Dritter Band.

Supplement.

---

Jena,

Verlag von Hermann Dufft.

1875.

Zusendungen an die Redaction erbittet man durch die Verlagsbuchhandlung.  
Ausgegeben am 15. November 1875.



JENAIISCHE ZEITSCHRIFT  
FÜR  
NATURWISSENSCHAFT

herausgegeben

von der

medizinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft  
zu Jena.

Achter und Neunter Band.

Neue Folge,

Erster und Zweiter Band.

Preis à 24 M.

*Inhalt:* **Ernst Haeckel**, Die Gastraea-Theorie, die phylogenetische Classification des Thierreichs und die Homologie der Keimblätter. — **Dr. Eduard Strasburger**, Ueber die Bedeutung phylogenetischer Methoden für die Erforschung lebender Wesen. — **Dr. Eduard Strasburger**, Ueber *Scolecoperis elegans*. Zenk. — **Ernst Abbe**, Neue Apparate zur Bestimmung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens fester und flüssiger Körper. — **Max Fürbringer**, Zur vergleichenden Anatomie der Schultermuskeln. (II. Theil.) — **W. Preyer**, Ueber elektrische Muskelreizung. — **A. Bunge**, Ueber die Nachweisbarkeit eines biserialen Archipterygium bei Selachiern und Dipnoërn. — **Ernst Haeckel**, Ueber eine sechszählige fossile Rhizostomee und eine vierzählige fossile Samaeostomee. — **Dr. Oscar Hertwig**, Ueber Bau und Entwicklung der Placoidschuppen und der Zähne der Sclachier. — **Dr. phil. Benjamin Vetter**, Untersuchungen zur vergleichenden Anatomie der Kiemen- und Kiefermuskulatur der Fische. — **P. Schiefferdecker**, Beiträge zur Kenntniss des feineren Baues der Taenien. — **Dr. R. Teuscher**, Notiz über *Sipunculus* und *Plascolosoma*. — **Dr. Georg Dieck**, Beiträge zur Entwicklungsgeschichte der Nemertinen. — **Hellmuth Bruchmann**, Ueber Anlage und Wachsthum der Wurzeln von *Lycopodium* und *Isoëtes*.

**Dr. Paul Fürbringer**, Untersuchungen zur vergleichenden Anatomie der Muskulatur des Kopfskelets der Cyclostomen. — **Wilhelm Müller**, Ueber das Urogenitalsystem des *Amphioxus* und der Cyclostomen. — **Carl Fratscher**, Ueber continuirliche und langsame Nervenreizung. — **Dr. H. Gutzeit**, Ueber das Vorkommen des Aethylalkohols resp. seiner Aether im Pflanzenreich. — **Carl Rabl**, Die Ontogenie der Süsswasser-Pulmonaten. — **Fritz Müller**, Beiträge zur Kenntniss der Termiten. — **Emil Bessels** *Haeckelina gigantea*. Ein Protest aus der Gruppe der Monothalamien. — **C. Frommann**, Zur Lehre von der Structur der Zellen. — **Dr. Hermann von Jhering**, Ueber die Entwicklungsgeschichte von *Helix*. Zugleich ein Beitrag zur vergleichenden Anatomie und Phylogenie der Pulmonaten. — **Dr. W. O. Focke**, Ueber die Begriffe *Species* und *Varietas* im Pflanzenreich. — **Ernst Haeckel**, Die Gastrula und die Eiführung der Thiere.

ZIELE UND WEGE  
DER HEUTIGEN  
ENTWICKELUNGSGESCHICHTE.

VON  
ERNST HAECKEL.

---

J E N A,  
VERLAG VON HERMANN DUFFT.  
Sm 1875.





Die Entwicklungsgeschichte der Organismen nimmt in der Gegenwart eine Stellung ein, welche von derjenigen in der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts sehr verschieden ist. Obgleich die jüngste unter ihren Schwestern, hat sich diese Naturwissenschaft in kürzester Zeit zu einem Rang emporgeschwungen, welcher nicht bloss als hervorragender, sondern bereits als beherrschender sich geltend macht. Vor wenigen Decennien noch ein ziemlich isolirtes Specialfach einzelner Naturforscher, hat sich die Entwicklungsgeschichte mit beispiellosem Aufschwunge rasch zu einer universalen Wissenschaft gestaltet, und zu einer geistigen Bewegung den Anstoss gegeben, die ihre unberechenbaren Wellenschwingungen bereits bis zu den entferntesten Gebieten menschlicher Wissenschaft entsendet. Ist es ja doch vor Allem die Wissenschaft von unserem eigenen Menschenwesen, welche dadurch in einem völlig neuen Lichte erscheint; und da ist es wohl natürlich, dass das allgemeine Interesse nicht nur der Gelehrten, sondern aller Gebildeten sich der jugendlichen Entwicklungsgeschichte im höchsten Maasse zuwendet.

Aber nicht nur die Stellung der Entwicklungsgeschichte unter den übrigen Wissenschaften, sondern auch Begriff und Aufgabe, Inhalt und Umfang derselben haben sich so sehr umgestaltet, dass es wohl gestattet und gerathen ist, inmitten des athemlosen Wettlaufes der zahlreichen damit beschäftigten Forscher einen Augenblick stille zu halten, und Ziele und Wege der heutigen Entwicklungsgeschichte scharf in's Auge zu fassen.

Wenn wir mit dem heute noch lebenden Nestor unserer Wissenschaft, mit CARL ERNST BAER, „Beobachtung und Reflexion“ als die beiden gleich wichtigen und gleich berechtigten Hauptwege



betrachten, die uns zu dem Ziele einer wahrhaft wissenschaftlichen Entwicklungsgeschichte hinführen, so überzeugen wir uns wohl leicht, dass beide Hauptwege im Laufe der letzten Decennien eine ausserordentliche Erweiterung und Umgestaltung erfahren haben. Ja, diese quantitative und qualitative Veränderung ist sowohl in der empirisch-beobachtenden, als in der philosophisch-reflectirenden Entwicklungsgeschichte so gewaltig geworden und beide Wege sind dabei so weit aus einander gegangen, dass nicht selten das eigentliche Ziel derselben darüber aus den Augen verloren wurde. In der That sehen wir, dass nicht nur in ferner stehenden Kreisen die verschiedensten Ansichten über die Bedeutung der Entwicklungsgeschichte sich geltend machen, sondern dass selbst vielen, speciell damit beschäftigten Naturforschern der klare Blick auf das gemeinsame Endziel getrübt oder selbst ganz verdeckt worden ist.

Was zunächst den empirischen Weg unserer Wissenschaft betrifft, die Beobachtung der Entwicklungserscheinungen, so brauchen wir uns hier nicht lange mit einer Uebersicht der gewaltigen Veränderungen aufzuhalten, welche derselbe sowohl nach Inhalt als nach Umfang des Objectes erlitten hat. Noch vor dreissig Jahren war fast ausschliesslich die Entwicklungsgeschichte der uns zunächst stehenden Wirbelthiere durch umfassendere und zusammenhängende Untersuchungsreihen genauer bekannt. Die bahnbrechenden Arbeiten von CASPAR FRIEDRICH WOLFF und CARL ERNST BAER hatten hier den sicheren Grund gelegt, auf welchem HEINRICH RATHKE, JOHANNES MÜLLER, WILHELM BISCHOFF und zahlreiche andere Forscher in kurzer Zeit (namentlich im dritten und vierten Decennium unseres Jahrhunderts) eine gewaltige Masse des wichtigsten Materials zusammenführten und ordnend aufbauten. Dagegen hatte die individuelle Entwicklungsgeschichte der wirbellosen Thiere bis vor dreissig Jahren eigentlich kaum ein Werk aufzuweisen, welches sich jenen zahlreichen und ausführlichen Untersuchungen über die Entwicklungsgeschichte der Wirbelthiere hätte an die Seite stellen können. Namentlich hatte die Lehre von den Keimblättern, welche in der Ontogenie der Vertebraten als sicherstes Fundament die grösste Rolle spielte, auf die Invertebraten noch keine Anwendung gefunden. Wenn wir von HEINRICH RATHKE absehen, der schon 1829 seine Untersuchungen über die Entwicklung des Flusskrebsses veröffentlicht hatte, so erschien erst 1844 KÖLLIKER's Entwicklungsgeschichte der Cephalopoden, die erste grössere Arbeit, in der die Keimesgeschichte einer wir-

bellosen Thierform von Anfang bis zu Ende zusammenhängend verfolgt und bezüglich der elementaren Verhältnisse eingehend erörtert war. Dann kamen in den Jahren 1846—1854 JOHANNES MÜLLER'S glänzende Entdeckungen über die Ontogenie der Echinodermen, denen sich rasch eine grosse Anzahl von anderen Arbeiten über die verschiedensten Classen der Wirbellosen anschlossen. Doch erst verhältnissmässig spät wurde auch die Keimblätter-Theorie auf die letzteren ausgedehnt und der Nachweis geführt, dass im gesammten Thierreiche (mit Ausschluss der Protozoen) zwei primäre Keimblätter die Grundlage liefern, auf der sich der Thierkörper aufbaut. Zwar hatte der weitblickende HUXLEY schon 1849 bei den Medusen Ectoderm und Entoderm unterschieden und den fundamentalen Gedanken ausgesprochen, dass dieselben dem animalen und vegetativen Keimblatte der Wirbelthiere zu vergleichen seien. Aber der empirische Nachweis für die Richtigkeit dieses Vergleiches und seine allgemeine Gültigkeit fehlte; und erst vor zehn Jahren begann A. KOWALEVSKY in einer Reihe von ausgezeichneten Arbeiten denselben zu liefern. Wie dann die ausgedehnten Untersuchungen zahlreicher Beobachter in den letzten Jahren die Erkenntniss der beiden primären Keimblätter fast über das ganze Thierreich ausdehnten, ist bekannt. Indem ich selbst diesen Nachweis endlich auch für die niedersten Metazoen, für die Spongien führte und dann in der Gastraea-Theorie die Homologie der beiden primären Keimblätter bei sämmtlichen Metazoen feststellte, wurde die einheitliche Bahn für die weitere vergleichende Keimesgeschichte der Metazoen endgültig geebnet.

Mit dieser umfassenden Ausdehnung des empirischen Forschungsgebietes der Entwicklungsgechichte ging die Vervollkommnung der erforderlichen technischen Untersuchungs-Methoden Hand in Hand. Vor Allen war es hier die höchst fruchtbare Methode der successiven Querschnitte, welche für die Erkenntniss der frühesten und wichtigsten Keimungsvorgänge zu einer neuen, früher ungeahnten Lichtquelle sich gestaltete. Nachdem zuerst REMAK in seinen vorzüglichen und für die Histogenie bahnbrechenden „Untersuchungen über die Entwicklung der Wirbelthiere“ (1850—1855) die Querschnitts-Methode mit dem glänzendsten Erfolge durchgehends angewendet hatte, wurde sie durch KOWALEVSKY und Andere auch auf die Keimesgeschichte der Wirbellosen ausgedehnt. Mit ihrer Hülfe wurden die weitreichendsten Resultate erzielt, besonders seitdem die Technik dieser Methode durch die verschiedenen Arten der Einbettung der Präparate vervollkommenet



und mit der im letzten Decennium zu allgemeiner Anwendung gelangten Tinctions-Methode in glücklichster Weise combinirt wurde.

Wie sehr durch diese vervollkommeneten technischen Methoden und durch die gleichzeitigen Fortschritte in dem Gebrauche der vervollkommeneten Mikroskope der empirische Weg der Entwicklungsgeschichte geebnet und mit welchem glänzenden Erfolge derselbe von zahlreichen Beobachtern betreten wurde, geht aus der ungeheuren Masse neuen Materials hervor, welches mittelst derselben in kurzer Zeit zu Tage gefördert wurde. Ueber den hohen Werth jener neuen Beobachtungs-Methoden und über deren allgemeine Anwendung bestehen auch unter den zahlreichen, gegenwärtig damit beschäftigten Forschern keine wesentlichen Differenzen. Ebenso sind wir Alle über die nächsten Ziele einig, die wir auf diesen Wegen zu erreichen streben: die genaueste und gründlichste Erforschung der Thatsachen-Complexes, welche sich in der Keimesgeschichte der Thiere offenbaren. Dass es hier gilt, jede einzelne — und auch die scheinbar unbedeutendste — Formerscheinung möglichst scharf zu beobachten, möglichst allseitig zu untersuchen, durch möglichst genaue und naturgetreue Abbildungen wiederzugeben — und dass diese möglichst exacte Beobachtung und Darstellung ebenso auf die Entwicklung der Gewebe, wie auf diejenige der Organe in ununterbrochenem Zusammenhange sich erstrecken muss, darüber existirt unter den sämmtlichen damit beschäftigten Forschern wohl heutzutage kein Meinungsunterschied.

Ganz anders steht es aber mit dem zweiten Hauptwege der wissenschaftlichen Entwicklungsgeschichte, mit der philosophischen Erkenntnisbahn der Reflexion. Wenn wir uns jetzt zu dieser wenden, so tritt uns zunächst die nicht geringe Zahl jener angeblich „exacten“, in der That aber beschränkten Handarbeiter entgegen, welche in der nackten Beobachtung und Beschreibung der Thatsachen allein das Ziel der Entwicklungsgeschichte finden und welche jede Frage nach deren Causalnexus, jede philosophische Reflexion überhaupt von unserer Wissenschaft fern halten wollen. Eine ernstliche Widerlegung dieser engen Ansicht ist überflüssig. Denn wer noch heute die Entwicklungsgeschichte als eine rein „descriptive Wissenschaft“ betrachtet (— eine *Contradictio in adjecto* —), wer noch heute den Unterschied zwischen Wissen und Wissenschaft, zwischen Kenntniss und Erkenntniss nicht kennt, der hat überhaupt unter den Vertretern wahrer Wissenschaft nicht mitzureden; und der verfolgt auch in der Entwicklungsgeschichte

nur eine unterhaltende „Gemüths- und Augen-Ergötzung“, aber keine wahrhaft wissenschaftlichen Ziele.

Wenn wir aber hier auch ganz von diesen unwissenschaftlichen Handarbeitern absehen und nur jene Richtungen in's Auge fassen, welche hinter den Erscheinungen der Entwicklung die bewirkenden Ursachen erkennen wollen, und welche demnach in der Entwicklungsgeschichte wirklich höhere, wahrhaft wissenschaftliche Ziele anstreben, so stossen wir auf die gewaltigsten Differenzen und die unvereinbarsten Gegensätze gerade unter den neuesten darauf gerichteten Bestrebungen. Nur das Eine haben alle diese verschiedenen Richtungen gemeinsam, dass sie sich nicht mit den beobachteten Thatsachen der Entwicklung begnügen, sondern diese auf ihre wahren Ursachen zurückführen und so erklären wollen. Aber welcher Natur jene Ursachen sind, auf welchen Wegen dieses Ziel der Erklärung erreicht werden soll und was dieses Ziel selbst eigentlich ist, darüber gehen die Ansichten merkwürdig aus einander.

Halten wir daran fest, dass die Erkenntniss der biogenetischen Ursachen das gemeinsame Ziel aller derjenigen Forscher ist, welche sich nicht mit der blossen Kenntniss der keimesgeschichtlichen Thatsachen begnügen wollen, so können wir zunächst die Gesammtheit aller dieser Forscher in zwei gegenüberstehende Gruppen bringen. Diese beiden Gruppen entsprechen den beiden uralten feindlichen Heerlagern der Philosophie, die seit mehr als zwei Jahrtausenden im Kampf um die Wahrheit sich mehr oder minder schroff gegenüber stehen, und die unter den Naturforschern JOHANNES MÜLLER so treffend charakterisirt hat im sechsten Buche seiner unübertroffenen Physiologie („Vom Seelenleben“, S. 510—513). Auf der einen Seite stehen die Dualisten und Teleologen, welche die wahre Ursache des Seelenlebens wie der organischen Entwicklung in den „bewegenden, den organischen Körpern eingebildeten Ideen“ suchen, also in zweckthätigen „Endursachen“ (Causae finales). Von dem grossen Denker PLATO bis auf MICHELIS, den altkatholischen Philosophen, der kürzlich in der „Haeckelogenie“ die platonische Ideenlehre so unübertrefflich mit den missverstandenen Thatsachen der Wirbelthierentwicklung zusammenreimte, finden wir diese dualistische Ansicht in zahllosen Abstufungen vertreten. Sie ist seit Jahrtausenden in der denkenden Menschheit die herrschende geblieben. Denn sie wird äusserlich auf das mächtigste unterstützt durch die grosse Mehrzahl der Kirchenreligionen, die bei dieser Weltanschauung



und bei dem damit verknüpften Glauben an eine vom physischen Leibe getrennte Seele ihre vortheilhafteste Rechnung finden. Innerlich aber findet sie ihre kräftigste Stütze in dem menschlichen Egoismus. Denn, wie JOHANNES MÜLLER treffend bemerkt „leiht das Interesse des selbstigen Ichs an seinem persönlichen Fortbestehen jenem Glauben Stärke und Zuversicht, und prätendirt die Fortdauer seiner Person auch über das Grab hinaus.“

Gegenüber diesem mächtigen und von jeher herrschenden Dualistenheer finden wir auf der anderen Seite die kleine Schaar der Monisten und Pantheisten, welche in streng einheitlicher Weltbetrachtung einen fundamentalen Unterschied zwischen organischer und anorganischer Natur nicht anerkennen, vielmehr alle Materie als belebt, alles Leben als gebunden an die Materie betrachten. Die wahren Ursachen der organischen Entwicklung und des Seelenlebens sind nach ihrer Auffassung werktätige Ursachen oder „Grundursachen“ (*Causae efficientes*). Auch diese Weltanschauung ist von HERAKLIT und ANAXAGORAS an bis auf SPINOZA und GIORDANO BRUNO, bis auf LAMARCK und GOETHE durch zahllose Abschattirungen vertreten, die einestheils in nacktem Materialismus, anderntheils in reinstem Spiritualismus sich zu extremen Gegensätzen ausbildeten. So schroff aber auch diese Gegensätze sich gegenüber zu treten scheinen, so lösen sie sich doch bei consequenter Naturbetrachtung völlig auf und versöhnen sich in dem grossartigen pantheistischen Grundgedanken der Einheit der Natur und der sie beherrschenden Gesetze.

In der Entwicklungsgeschichte der Organismen, wie in der Psychologie, ist die ältere und mächtigere dualistische Auffassung noch heute, wie seit Jahrtausenden, die herrschende geblieben; und das ist ganz natürlich. Denn je wunderbarer und verwickelter die Naturerscheinungen dem Menschen gegenüber treten, desto eher verzweifelt er an der Aufgabe, ihre natürlichen Grundursachen, die wahren „*Causae efficientes*“ zu finden; desto leichter entschliesst er sich, an ihre Stelle die Hypothese von den übernatürlichen Endursachen, den falschen „*Causae finales*“, treten zu lassen. Nun gehören aber die Erscheinungen, die uns in der Entwicklungsgeschichte der Organismen entgegentreten, zu den allerwunderbarsten und verwickeltsten, und es war daher ganz natürlich, dass hier nicht weniger als in der Psychologie die dualistische und teleologische Weltanschauung ihre festesten Stützen fand. Das war um so nothwendiger, als man bis zum Beginn unseres Jahrhunderts fast ausschliesslich die individuelle Entwicklungsgeschichte,

die wir kurz „Keimesgeschichte oder Ontogenie“ nennen, als die „eigentliche“ Entwicklungsgeschichte betrachtete und untersuchte. Die wahren bewirkenden Ursachen der individuellen Entwicklung aller Organismen liegen aber verborgen in der historischen Entwicklung ihrer Vorfahrenkette, und nur die paläontologische Entwicklungsgeschichte dieser letzteren, unsere „Stammesgeschichte oder Phylogenie“, vermag uns in der Wechselwirkung der Vererbungs- und Anpassungs-Gesetze die wahren Grundursachen jener ersteren zu enthüllen.

Bekanntlich war es die ältere Naturphilosophie im Anfange unseres Jahrhunderts, welche diesen innigen Causalnexus zwischen Keimes- und Stammesgeschichte, zwischen Ontogenie und Phylogenie ahnungsvoll zu erfassen begann. Freilich war sie damals nicht im Stande ihn scharf zu formuliren und gehörig empirisch zu begründen. Im Gegentheil rief sie bald den lebhaftesten Widerspruch der strengeren Empirie dadurch hervor, dass sie daraus den falschen Satz ableitete, jeder höhere Organismus durchlaufe während seiner individuellen Entwicklung die Formenreihe aller niederen. Allein die Ahnung des biogenetischen Grundgesetzes lag darin als Keim versteckt. Auch legte JEAN LAMARCK in seiner bewunderungswürdigen „Philosophie zoologique“ schon 1809 den ersten Grund zu einer „Natürlichen Schöpfungsgeschichte“, über welche bereits KANT und GOETHE, OKEN und TREVRANUS so viele treffende Gedanken entwickelt hatten. Aber jene ältere Naturphilosophie, an deren Spitze in Deutschland SCHELLING, in Frankreich GEOFFROY S. HILAIRE traten, entfernte sich rasch allzu sehr von den empirischen Grundlagen und erhob sich mit allzukühnem Fluge in unbekannte Sphären, in welche ihr die vorsichtige empirische Naturwissenschaft zu folgen nicht im Stande war. Es trat daher bald als natürlicher Rückschlag gegen jene „Ueberspeculation“ die nüchterne, streng an die bekannten Thatfachen sich bindende Richtung ein, die von 1830—1860 die herrschende blieb. Erst CHARLES DARWIN vermochte den auf der Naturphilosophie liegenden Bann zu lösen. Er verstand es, mit Hülfe des massenhaften, inzwischen angesammelten Materials die schon von LAMARCK systematisch begründete Abstammungslehre zu allgemeiner Geltung zu bringen und ihr durch seine Selections-Theorie eine neue physiologische Basis zu geben.

DARWIN'S epochemachendes, 1859 erschienenes Werk „über die Entstehung der Arten“ ist in Aller Händen; aber dennoch wird seine Bedeutung für die Entwicklungsgeschichte der Orga-

nismen vielfach verkannt, und sowohl seine Anhänger wie seine Gegner vertreten bis auf den heutigen Tag die verschiedensten Ansichten über die Folgerungen, welche aus der Descendenz-Theorie für die Entwicklungsgeschichte der organischen Individuen und für deren Ursachen zu ziehen sind. Das liegt vorzüglich daran, dass DARWIN selbst in seinem Hauptwerke der individuellen Entwicklungsgeschichte nur einen ganz kurzen Abschnitt (nur 10 Seiten des XIII. Capitels) widmete und auch in seinen übrigen Schriften nicht weiter auf dieselbe einging. Dagegen zeigte alsbald FRITZ MÜLLER in der ideenreichen Schrift „Für Darwin“ (1864) an dem Beispiele der Crustaceen, welche völlige Umwandlung Ziele und Wege der individuellen Entwicklungsgeschichte durch die Reform und Neubegründung der Descendenz-Theorie nothwendig erfahren mussten. Er behauptete nicht allein, dass „die Urgeschichte der Art“ in ihrer individuellen Entwicklungsgeschichte mehr oder minder vollständig sich abspiegele und wiederhole; sondern er wies auch auf die wichtigen Fälschungen und Abkürzungen hin, welche diese Wiederholung im Laufe der Zeit erleide. Die kleine, aber bedeutungsvolle Schrift FRITZ MÜLLER'S war die erste, welche nach DARWIN'S reformatorischem Auftreten die neuen Aufgaben der Entwicklungsgeschichte scharf beleuchtete. Aber seine glänzende Beweisführung vermochte keinen durchgreifenden Erfolg zu erringen.

Seit Beginn meiner naturwissenschaftlichen Studien von dem lebhaftesten Interesse für Entwicklungsgeschichte beseelt, und ebenso wie FRITZ MÜLLER von der unumstösslichen Ueberzeugung durchdrungen, dass mit DARWIN'S Reform der LAMARCK'Schen Descendenz-Theorie eine neue Epoche für jene Wissenschaft beginne, versuchte ich im zweiten Bande meiner 1866 erschienenen „Generellen Morphologie“ die Bedeutung der letzteren für die erstere ausführlich zu entwickeln. Ich stellte als zwei coordinirte und gleichberechtigte Hauptzweige der organischen Entwicklungsgeschichte einerseits die Ontogenie als die Entwicklungsgeschichte der organischen Individuen (Embryologie und Metamorphologie), anderseits die Phylogenie als die Entwicklungsgeschichte der organischen Stämme (Genealogie und Palaeontologie) neben einander. Ich versuchte ferner die bisher so wenig untersuchten und sowohl von der Morphologie als von der Physiologie völlig vernachlässigten Erscheinungen der Vererbung und Anpassung — die wahren Ursachen aller organischen Stammesentwicklung — schärfer in's Auge zu fassen, als physiologische Functionen



nachzuweisen und ihre mannichfachen Wirkungsweisen unter vorläufige Gesetze zu formuliren. Ich machte endlich den ersten Versuch, in consequenter Anwendung der Descendenz-Theorie auf das natürliche System der Organismen dieses in phylogenetischem Sinne umzugestalten und als wahren Stammbaum der Organismen zu entwickeln.

Die Wirkung dieser ernstgemeinten Versuche war zunächst sehr schwach. Während die meisten Fachgenossen, für die ich geschrieben hatte, die „Generelle Morphologie“ einfach ignorirten, wurde sie von Anderen als ein Conglomerat naturphilosophischer Träumereien verspottet und von noch Anderen als bedauernswerthe Verirrung bemitleidet. Gleich anderen ähnlichen Reformversuchen würde sie einfach todtgeschwiegen worden sein, wenn ich nicht in der „Natürlichen Schöpfungsgeschichte“ und später in der „Anthropogenie“ einen Theil der neuen, in der „Generellen Morphologie“ niedergelegten Ideen in populärer Form dargestellt und so einem grösseren Theile des gebildeten Publicums zugänglich gemacht hätte. Das dadurch erzielte Interesse eines weiteren Kreises nöthigte auch die zunächst berührten Fachgenossen, meine neue Auffassung und Darstellung der Entwicklungsgeschichte in Betracht zu ziehen, und ich erfreue mich jetzt, wo noch nicht zehn Jahre seit dem Erscheinen der „Generellen Morphologie“ verflossen sind, der Genugthuung, viele ihrer einflussreichsten Vorstellungen bereits in Fleisch und Blut unserer Wissenschaft aufgenommen zu sehen. Dieselben Morphologen, die zuerst die „Phylogenie“ für ein leeres Luftgebilde erklärten, bedienen sich jetzt des Wortes Phylogenie und der damit verknüpften Begriffsreihen, als ob es althergebrachtes Erbgut der Wissenschaft wäre; und dieselben Systematiker, die meine phylogenetische Umgestaltung des Systems für überflüssig oder verfehlt erklärten, haben bereits viele der darin vorgeschlagenen Veränderungen thatsächlich adoptirt.

Je mehr so einerseits meine morphologischen Reformversuche in neuester Zeit Anklang und Wirkung fanden, desto lebhafter musste sich natürlich anderseits auch die Opposition gegen dieselben erheben. Insbesondere gestaltete sich das „sogenannte“ biogenetische Grundgesetz, in welchem ich den Causalnexus zwischen Ontogenie und Phylogenie bestimmt formulirt hatte, zum wichtigsten Angriffspunkte sowohl der Empiriker als der Philosophen. Während die letzteren dasselbe als eine feste Stütze der monistischen Weltanschauung zu zerstören suchten, bemühten sich die ersteren namentlich, dessen thatsächliche Begründung zu be-

kämpfen. Besonders lebhaft wurde dieser Kampf in den letzten Jahren, nachdem ich in meiner Monographie der Kalkschwämme (1872) einen Versuch zur analytischen Lösung des Problems von der Entstehung der Arten gemacht und dabei die „Gastraea-Theorie“ aufgestellt hatte. Diese vielgescholtene Gastraea-Theorie, welche den Metazoen-Stammbaum bis zur Wurzel verfolgt, und welche ich später in mehreren besonderen Aufsätzen näher ausführte<sup>1)</sup>, bietet allerdings eine vorzüglich günstige Veranlassung, die Berechtigung des biogenetischen Grundgesetzes zu prüfen und seine Bedeutung nachzuweisen. Es war daher ganz natürlich, dass meine empirischen Gegner, voran CARL CLAUS, CARL SEMPER, ALEXANDER AGASSIZ, ELIAS METSCHNIKOFF und viele Andere, nicht zögerten, dieselbe auf das Heftigste anzugreifen. Da die Widerlegung dieser Angriffe ein näheres Eingehen auf viele specielle Verhältnisse erfordert, verzichte ich hier auf dieselbe und verspare sie mir auf die Nachträge, welche ich demnächst zur Gastraea-Theorie zu geben beabsichtige. Dagegen scheint es mir geboten, hier auf das Entschiedenste meine generelle Auffassung der Entwicklungsgeschichte zu vertheidigen und die Wege zu rechtfertigen, welche nach meiner Ueberzeugung allein zu deren Ziele hinführen.

Unter der grossen Anzahl von Schriften, welche neuerdings gegen meine generelle Darstellung unserer Wissenschaft gerichtet worden sind, scheinen mir weder die „Haeckelologie“ von Professor MICHELIS, noch die ähnlichen Angriffe anderer Theologen und theologischen Philosophen (z. B. HUBER) besonderer Widerlegung zu bedürfen. Denn die darin hervortretende Unkenntniss oder mangelhafte Kenntniss der wichtigsten Erscheinungs-Complexe, auf die sich meine Anschauungen stützen, macht von vornherein eine Verständigung unmöglich. Dagegen scheint es mir um so dringender nöthig, die Angriffe derjenigen Gegner zu widerlegen, welche mit dem empirischen Materiale der Entwicklungsgeschichte genau vertraut sind, daraus aber völlig entgegengesetzte allgemeine Schlüsse ziehen. Unter diesen nehmen einen hervorragenden Rang diejenigen beiden Ontogenisten ein, welche im letzten Decennium die umfangreichsten und ausgedehntesten Untersuchungen über die specielle Keimesgeschichte der Wirbelthiere veröffentlicht und sich dadurch besondere Anerkennung erworben haben. Obgleich diese

1) Die Gastraea-Theorie, die phylogenetische Classification des Thierreichs und die Homologie der Keimblätter. (Jenaische Zeitschr. für Naturwiss. 1874. Bd. VIII, S. 1). Die Gastrula und die Eifurchung der Thiere. (Ibid. 1875. Bd. IX, S. 402.)

beiden Beobachter, WILHELM HIS und ALEXANDER GOETTE, ganz verschiedene Wege der Ontogenie verfolgen und unter sich in den wichtigsten principiellen Fragen ganz entgegengesetzter Ansicht sind, stimmen sie doch beide in der unbedingten Opposition gegen meine Auffassung der Entwicklungsgeschichte und speciell gegen das biogenetische Grundgesetz überein. Der allgemeine Theil ihrer Arbeiten verfolgt vorzüglich den Zweck, dieses Grundgesetz zu widerlegen und die Phylogenie als gar nicht zur Ontogenie gehörig darzuthun. Ich habe daher hier ganz besondere Veranlassung, unzweideutig auf die Angriffe von HIS und GOETTE zu antworten, und muss zu zeigen versuchen, dass ihre beiderseitigen Auffassungen der Entwicklungsgeschichte falsch sind. Wenn ich dabei klar und unverhüllt die Gedanken ausspreche, welche ich in diesem heftig entbrannten „Kampfe um die Wahrheit“ für richtig halte, und wenn ich dabei die Schwächen meiner beiden Gegner rücksichtslos enthülle, so wird mir dies Niemand verargen, der die starken, von HIS und GOETTE gegen mich gerichteten Angriffe kennt. Auch halte ich es in diesem Falle, wo völlig verschiedene Principien sich unversöhnlich gegenüber stehen, für beide Parteien und für die Ermittlung der Wahrheit nur vortheilhaft, dass keinerlei Vermittelung und Vertuschung versucht, vielmehr Satz gegen Satz, Ziel gegen Ziel voll und ganz eingesetzt wird.

Um Missverständnisse zu vermeiden, schicke ich voraus, dass ich durch die Bekämpfung und Widerlegung der generellen Ansichten meiner beiden Gegner keineswegs die mannichfachen speciellen Verdienste verkennen und leugnen will, welche sich Beide um die Keimesgeschichte der Wirbelthiere, ihr eigentliches Specialobject, erworben haben. Sowohl HIS als GOETTE haben viele Jahre hindurch mit unermüdlichem Fleisse und anerkennenswerther Ausdauer die specielle Ontogenie eines einzigen Wirbelthieres von Anfang bis zu Ende verfolgt. HIS hat sich das Hühnchen, GOETTE die Unke als Hauptobject erwählt. Beide haben daneben auch noch theilweise die Keimesgeschichte einzelner anderer Wirbelthiere verfolgt, leider nur gerade nicht derjenigen, welche die grössten Aufschlüsse über die Morphologie der Vertebraten geben (Amphioxus, Cyclostomen, Selachier, Perennibranchien). In Bezug auf den rein empirischen und speciell den technischen Theil der Untersuchung erscheinen sowohl die Arbeiten von HIS als von GOETTE ausgezeichnet. Eine Unmasse von Präparaten und namentlich von feinen Querschnitten nach allen Richtungen sind mit grossem Geschick angefertigt, nach den raffinirten Me-



thoden der neuesten Zeit sorgfältig gehärtet, gefärbt und conservirt. Zahlreiche Zeichnungen sind nach den auserwähltesten dieser Präparate mit möglichster Genauigkeit angefertigt und grösstentheils in vorzüglicher Weise wiedergegeben. Es müsste seltsam zugehen, wenn in solchen Arbeiten nicht eine Masse von werthvollen neuen Einzelheiten mitgetheilt würden, welche gehörig beurtheilt als nützliche Bausteine dem grossen Gebäude der wissenschaftlichen Entwicklungsgeschichte eingefügt werden könnten.

Aber mit diesem Verdienste der fleissigen Handlanger, welches jeder billig Denkende gern und voll sowohl HIS als GOETTE zusprechen wird, geben sich Beide nicht zufrieden. Beide erheben vielmehr weit höhere Ansprüche; Beide wollen geniale Baumeister sein, die den gewaltigen Bau der thierischen Entwicklungsgeschichte auf ganz neuen Grundlagen aufrichten; Beide legen das Hauptgewicht nicht auf ihre zahlreichen werthvollen Specialbeiträge, sondern auf die allgemeinen Resultate, auf die philosophischen Reflexionen und Schlüsse, die sie uns als reife Frucht der ersteren geben wollen. HIS glaubt „ein verhältnissmässig einfaches Wachsthumsgesetz“ entdeckt zu haben, welches „das einzig Wesentliche bei der ersten Entwicklung ist. Alle Formung, bestehe sie in Blätterspaltung, in Faltenbildung oder in vollständiger Abgliederung, geht als eine Folge aus jenem Grundgesetz hervor“ (Hühnchen, S. 55). HIS will ferner dieses Wachsthum als „eine Function von Raum und Zeit“ nachweisen, mathematisch berechnen und so eine physiologische Erklärung der Formbildung aus mechanischen Ursachen geben. Andererseits sagt GOETTE: „Ich habe dieses Buch nicht in der Absicht verfasst, um lediglich die Erscheinungsthatfachen in der Entwicklungsgeschichte der Wirbelthiere festzustellen; sondern mein Ziel war, an der Hand jener Thatfachen und auf Grund des beobachteten Ueberganges der Formen in einander zu einer Vorstellung über den Causalzusammenhang derselben zu gelangen.“ Also die wirkliche Erklärung der ontogenetischen Erscheinungswelt durch ihren Causalnexus, die Erkenntniss der wahren Ursachen, die ihnen zu Grunde liegen, ist bei HIS wie bei GOETTE das löbliche Endziel, auf welches sie ihr Streben richten. Gerade hierbei aber treten Beide meinen eigenen Bestrebungen auf das Schroffste entgegen, und gerade in diesem Punkte werde ich mich bemühen, das Verfehlt ihrer Wege und Ziele darzuthun.

Unter den ontogenetischen Arbeiten von WILHELM HIS haben wir als Hauptwerk die „Untersuchungen über die erste Anlage

des Wirbelthierleibes“ hervorzuheben, und unter diesen als wichtigsten den ersten Theil: „Die erste Entwicklung des Hühnchens im Ei“ (Leipzig 1868. 224 S. 4<sup>o</sup> mit 12 Tafeln). Bedeutungslos erscheint dagegen der dürftige zweite Theil: „Ueber das Ei und die Eientwicklung bei Knochenfischen.“ (Leipzig 1873, 54 S. 4<sup>o</sup> mit 4 Tafeln.) Die allgemeinen Principien, die ihn bei dieser Arbeit leiteten, entwickelte HIS 1869 in einer akademischen Rectoratsrede: „Ueber die Bedeutung der Entwicklungsgeschichte für die Auffassung der organischen Natur“ (Leipzig 1870). Endlich hat derselbe, veranlasst durch meine „Natürliche Schöpfungsgeschichte“ und „Anthropogenie“, 1875 eine allgemeine Darstellung derselben gegeben in der Schrift: „Unsere Körperform und das physiologische Problem ihrer Entstehung“, deren wichtigster Theil speciell gegen mich gerichtet ist<sup>1)</sup>.

Unter den ontogenetischen Arbeiten von ALEXANDER GOETTE präsentirt sich als Hauptwerk vor allen die grossartige „Entwicklungsgeschichte der Unke (*Bombinator igneus*) als Grundlage einer vergleichenden Morphologie der Wirbelthiere“ (Leipzig 1875, 964 S. gr. 8<sup>o</sup> mit einem Atlas von 22 Tafeln Folio). Wir werden dieses Hauptwerk hier ausschliesslich in Betracht ziehen, da die zahlreichen kleineren, früher von GOETTE gegebenen Mittheilungen über Entwicklungsgeschichte der Wirbelthiere in ihren wesentlichen Resultaten auch in das Hauptwerk aufgenommen sind und ausserdem keine allgemeine Betrachtung enthalten, welche nicht in dem Hauptwerke über die Unke ausführlicher entwickelt wäre<sup>2)</sup>.

Bei der völligen Verschiedenheit der positiven Ansichten, welche HIS und GOETTE über Ziele und Wege der Entwicklungsgeschichte vertreten, müssen wir unsere beiden Gegner getrennt zu schlagen versuchen, vorher aber den Nachweis führen, dass Beide

1) Auf dem Titelblatt von „Unsere Körperform“ steht die Jahreszahl 1874. Die Schrift ist aber, wie schon das (vom Januar 1875 datirte) Vorwort zeigt, erst im folgenden Jahre wirklich erschienen. Ich werde das Hauptwerk kurz als „Hühnchen“ citiren, die Rectoratsrede als „Rede“ und das dritte genannte Werk als „Körperform“.

2) Unter den kleineren Arbeiten von GOETTE sind hervorzuheben die „Beiträge zur Entwicklungsgeschichte der Wirbelthiere“ in MAX SCHULTZE's Archiv für mikrosk. Anatomie. I. „Der Keim des Forellen-Eies“ (Bd. IX, 1873, p. 679—708; Taf. XXVII). II. „Die Bildung der Keimblätter und des Blutes im Hühner-Ei.“ (Bd. X, 1874, p. 145—199; Taf. X—XII). Auch mehrere kleine Mittheilungen im Berliner medicin. Centralblatte enthalten einzelne wichtige Bemerkungen. Für die allgemeinen Ansichten und den dualistischen Standpunkt von GOETTE ist sehr bezeichnend die Besprechung, welche derselbe von meiner „Anthropogenie“ in der „Jenaischen Literatur-Zeitung“ gegeben hat (Nr. 23 vom 5. Juni 1875).

in einem negativen Hauptpunkte zusammenstimmen, nämlich in der völligen Verwerfung der Descendenz-Theorie, des Darwinismus und der Phylogenie. Dieser Nachweis ist um so nothwendiger, als Beide der Descendenz-Theorie und der daraus erwachsenen Phylogenie scheinbare Concessionen machen und gelegentlich nicht versäumen, DARWIN mit einigen tagesüblichen Complimenten zu beschenken. Das sind Schwachheiten, über die Beide bei ehrlicher und consequenter Vertretung ihrer eigenen Entwicklungs-Theorien erröthen müssen. Denn die letzteren sind mit den ersteren völlig unvereinbar, und es geschieht daher lediglich aus Rücksicht auf die Darwinistische Strömung der Gegenwart und auf die „öffentliche Meinung“ der Biologie, wenn sie hie und da sich als Verehrer DARWIN's geberden.

HIS hat sein Verhältniss zur Descendenz-Theorie am richtigsten selbst in folgenden Worten treffend charakterisirt: „Die neuere Forschung strebt auf das Entschiedenste dahin, die einzelnen Lebensformen unter einander in historischen Verband zu bringen, und die stufenweise Entwicklung höherer Formen aus niedrigeren zu erweisen. Bei dieser, in unsere Naturauffassung so tief eingreifenden Frage ein Urtheil abzugeben, erlaubt mir der Gang meiner eigenen Studien nicht (!). Einzelne von den Erfahrungen, welche der Aufnahme von DARWIN's Lehre einen so günstigen Boden geschaffen haben, wie z. B. der Parallelismus zwischen systematischer und embryologischer Entwicklung, lassen sich aus den früher dargelegten Principien der Formbildung erklären, ohne dass die Aufstellung eines historischen Verbandes zwischen den ähnlichen Formen nothwendig wird. Dagegen bleibt die geologische Entwicklung der Formen ein Räthsel“ u. s. w. (Hühnchen, S. 223). Ebenso sagt HIS in der citirten Rede (1869, S. 35): „Wenn ich mich genöthigt sehe, die Ansprüche der individuellen Entwicklungsgeschichte gegenüber der überwallenden Macht DARWIN'scher Anschauungen zu wahren, so geschieht dies nicht ohne bedeutendes inneres Widerstreben. Gerade in den Hauptpunkten fühle ich mich für die Beurtheilung derselben incompetent.“

Diese aufrichtig und in richtiger Selbsterkenntniss eingestandene Incompetenz hindert jedoch HIS nicht, die Descendenz-Theorie zu bekämpfen und zu behaupten, dass „die sämmtlichen, der Morphologie oder der Entwicklungsgeschichte entnommenen Argumente desshalb nicht von beweisender Kraft seien, weil sie als die unmittelbaren Folgen physiologischer Entwicklungsprincipien



der Erklärung auf dem weiten Umwege genealogischer Verwandtschaft gar nicht bedürfen.“ (Rede S. 36). In der That ist auch His nur consequent, wenn er hier und an anderen Orten die Descendenz-Theorie als unvereinbar mit seiner eigenen Entwicklungs-Theorie bekämpft; und ganz dasselbe gilt von GOETTE.

Wie allgemein bekannt, beruht die Descendenz-Theorie in erster Linie auf der fundamentalen und höchst wichtigen Thatsache, dass sich die durch Anpassung erworbenen Veränderungen vererben, einer Thatsache, deren mannichfaltige Erscheinungsformen ich in der „Generellen Morphologie“ (Bd. II, S. 186—196) als „Gesetze der progressiven Vererbung“ formulirt habe. Ohne die Anerkennung dieser Thatsache ist jede Abstammungs-Theorie, jede Vorstellung, dass verschiedene Species von gemeinsamen Stammformen abstammen, überhaupt undenkbar. Nun ist es gewiss höchst charakteristisch, dass sowohl His als GOETTE diese fundamentale Thatsache völlig leugnen. Hören wir darüber zunächst His (Körperform, S. 157): „Erfahrungen der ausgedehntesten Art erlauben uns die Entscheidung über diesen Punkt: Seit Jahrtausenden stehen und gehen wir in derselben Weise<sup>1)</sup>; seit Jahrhunderten sprechen unsere Vorfahren dieselbe Sprache<sup>2)</sup> und schreiben dieselbe Schrift<sup>3)</sup>; und doch mussten wir selbst und müssen unsere Kinder diese Fähigkeiten jedes wieder einzeln lernen<sup>4)</sup>. Seit Jahrtausenden üben ferner gewisse Völkerschaften die Circumcision, ohne dass der, immer wieder von Neuem abgetragene Theil durch Vererbung verschwunden wäre<sup>5)</sup>. Solchen Erfahrungen gegenüber kann die Handvoll Anecdot-

---

1) Was werden die Tanzmeister, welche die Jugend der höheren Gesellschaftskreise „mit Anstand“ gehen und stehen lehren, was werden die Unterofficiere, welche die Recruten einexerciren, zu dieser Unveränderlichkeit der Gangart sagen?

2) Was werden die Historiker, die Philologen und die vergleichenden Sprachforscher zu dieser Unveränderlichkeit der Sprache sagen?

3) Was werden die Calligraphen, die das „Schönschreiben“ lehren, und die Archaeologen, die alte Manuscripte enträthseln, zu dieser Unveränderlichkeit der Schriftweisen sagen?

4) His zieht hier offenbar aus der Annahme der Vererbung von Anpassungen die Folgerung, dass neugeborene Kinder gehen und stehen, sprechen und schreiben müssen!

5) Diese oft wiederholte Behauptung ist falsch! Das Praeputium ist bei vielen semitischen Völkern, die seit Jahrtausenden die Beschneidung üben (so namentlich bei den Arabern und den Mauren) meist mehr oder minder rückgebildet, wenn auch nur selten ganz verschwunden. Warum in den einen Fällen diese Wirkung der Beschneidung gewöhnlich eintritt, in den anderen dagegen (z. B. bei den Juden) gewöhnlich ausbleibt, wissen wir allerdings nicht.

ten (!), welche man zu Gunsten der Vererbung individuell erworbener Eigenschaften angeführt hat, nicht aufkommen. Ohnedem erinnert ihre Beglaubigung lebhaft an die Beweise für das Versehen Schwangerer (!!), und auf wissenschaftliche Beachtung dürfen sie zum Mindesten keinen Anspruch machen (sic!!!) Bis zum Eintritt besserer Beweise halten wir an dem Satze fest, dass die im individuellen Leben erworbenen Eigenschaften sich nicht vererben“<sup>1)</sup>).

Eben so klar und unzweideutig äussert sich über dieses fundamentale Princip GOETTE in seiner Entwicklungsgeschichte der Unke: „Die Vererbung erworbener Veränderungen kann unmöglich angenommen werden (Unke, S. 900). Die gemeine Erfahrung spricht nicht für, sondern gegen die Vererbung erworbener Veränderungen (S. 896)<sup>2)</sup>. Die Einsicht in den Causalzusammenhang der individuellen Entwicklung verbietet uns also die Annahme, dass irgendwelche Entwicklungsveränderungen im physiologischen (!) Leben<sup>3)</sup> erworben würden“ (Sic! Unke, S. 901). „Die Vererbung erklärt Nichts! — Damit ist auch die Vererbungsfähigkeit erworbener Veränderungen der Organisation, also grade die physiologische Anpassung lebender Individuen an äussere Einflüsse von der Begründung der Phylogenese ausgeschlossen.“ (Unke, S. 898.)

Freilich werden uns diese erstaunlichen und die Descendenz-Theorie vernichtenden Stellen begreiflicher, wenn wir durch GOETTE

1) Die inhaltreichen zwei Bände, welche DARWIN „über das Variiren der Thiere und Pflanzen im Zustande der Domestication“ geschrieben hat, und die zahllosen Thatsachen, die wir sonst noch über die Vererbung von Anpassungen kennen, sind also „eine Handvoll werthloser Anecdoten!“ Armer Darwin!

2) Dass eine künstliche Züchtung existirt, scheint hiernach sowohl GOETTE wie HIS völlig unbekannt zu sein. Beide wissen nicht oder wollen nicht wissen, dass der Mensch durch seine Züchtungskunst zahllose neue Formen hervorgebracht hat, die von ihren Stammformen in viel höherem Maasse abweichen, als sogenannte „gute Arten“ (bonae species) im Naturzustande unter sich verschieden sind. Weder HIS noch GOETTE scheinen jemals eine Blumenausstellung oder eine Viehausstellung besucht zu haben, wo sie die erstaunlichen Veränderungen der gesamten äusseren Körperform und des inneren Baues hätten beobachten können, die wir durch die Züchtungskunst an den Culturpflanzen und Hausthieren hervorgebracht haben. Und doch beruht diese Züchtungskunst im Grunde nur auf der Auslese oder Selection, welche die Vererbung erworbener Veränderungen benutzt. Ohne letztere wäre erstere ganz unmöglich. Oder gehören diese allbekannten, jeden Augenblick durch „die gemeine Erfahrung“ zu constatirenden Thatsachen alle auch zu jener „Handvoll Anecdoten“, die mit dem Versehen Schwangerer auf einer Linie stehen?

3) Leider hat GOETTE uns nicht näher darüber aufgeklärt, in welchen Fällen das Leben „physiologisch“ und in welchen dasselbe „unphysiologisch“ ist.

erfahren, dass die Anpassungs- und Vererbungs-Erscheinungen „übernatürliche Vorgänge“ sind! (Unke, S. 903.) Wenn aber Anpassung und Vererbung „übernatürlich“ sind, dann fürchte ich, wird auch das grosse „Formgesetz“, auf das GOETTE alle Entwicklung zurückführt, wohl „übernatürlich“ sein; denn: „die Vererbung bedeutet nicht eine Continuität der aufeinander folgenden Generationen, sondern lediglich eine wiederholte Neubildung desselben Formgesetzes“ (sic! Unke, S. 901).

Allerdings darf ich eigentlich über Vererbung und Anpassung nicht mitsprechen. Zwar habe ich in meiner „Generellen Morphologie“ den ersten (und bis jetzt einzigen) Versuch gemacht, die Gesetze der Vererbung und Anpassung strenger zu formuliren und die dunkle physiologische Natur dieser beiden wichtigsten formbildenden Functionen durch Anschluss an die Functionen der Fortpflanzung und Ernährung ein wenig aufzuhellen, sowie ihre Bedeutung für die Entwicklungsgeschichte näher zu erläutern. Allein dieser ernstgemeinte Versuch musste wohl kläglich scheitern; denn „das Ergebniss“ von GOETTE's Untersuchung ist, „dass HAECKEL weder eine klare Vorstellung vom Begriff der Vererbung hat, noch diese Erscheinung irgendwie zu erklären vermag“ (Unke, S. 894). Auch hat GOETTE fernerhin „gezeigt, dass die von HAECKEL missverstandenen Begriffe der Vererbung und Anpassung zur Begründung der Phylogenie gar Nichts beitragen!“ (Unke, S. 904.) Was kann ich nach solchen fundamentalen „Missverständnissen“ noch weiter in der Wissenschaft anfangen? <sup>1)</sup>

Erwägen wir recht den Sinn dieser Sätze, so werden wir es nur als eine nothwendige Consequenz zu betrachten haben, dass GOETTE auch das biogenetische Grundgesetz und die Phylogenie

1) Sollte der geneigte Leser wegen dieser Vernichtung meiner wissenschaftlichen Competenz durch GOETTE vielleicht eine Anwendung von Mitleid empfinden, so ersuche ich ihn freundlichst, sich dasselbe für später aufzubewahren. Es wird sich dann Gelegenheit ergeben, dasselbe Mitleid auch noch einer grossen Anzahl von anderen Naturforschern zu spenden, unter denen ich vorläufig nur CARL ERNST BAER, CARL GEGENBAUR und CHARLES DARWIN hervorheben will. Diese Alle und noch viele Andere haben gleich mir trotz vieljähriger Bemühungen kein richtiges Verständniss der Entwicklung erlangen können. Wir Alle haben nämlich das grosse, erst von GOETTE entdeckte „Formgesetz“ nicht gekannt, und daher war Nichts natürlicher, als dass wir Alle unser „Ziel verfehlt“ haben. Die einzige Entschuldigung, die wir dafür haben, die aber hoffentlich auch GOETTE gelten lässt, liegt in der fehlerhaften und unvollkommenen Beschaffenheit der „Formgesetze“, nach denen unsere Gehirne gebildet sind. Freilich wird sich späterhin leider zeigen, dass diese mangelhafte Gehirn-Entwicklung eigentlich allgemein, und dass nur GOETTE's Gehirn davon ausgeschlossen ist.



überhaupt nicht anerkennt. Während ich geglaubt hatte, in diesem Grundgesetze der organischen Entwicklung den wahren Causalnexus der Ontogenie und Phylogenie auszudrücken, ist dagegen nach GOETTE „das biogenetische Grundgesetz eine Verleugnung nicht nur jedes ontogenetischen Causalzusammenhanges, sondern selbst der Erscheinungsthatfachen der individuellen Entwicklungsgeschichte“ (sic! Unke, S. 903). Ferner sagt derselbe: „Ich glaube nun allerdings in diesem ganzen Buche bis zu dieser Stelle den Beweis geliefert zu haben, dass die Ontogenese in ununterbrochenem, ursächlichem Zusammenhange auf den allereinfachsten, nicht lebenden Ausgangspunkt sich zurückführen lasse, ohne dass die Phylogenie auch nur erwähnt zu werden brauchte.“ (Unke, S. 887.) Und um die Phylogenie ausdrücklich von jeder Erklärung morphologischer Erscheinungen auszuschliessen, wiederholt er noch am Schlusse seines Buches den Hauptsatz: „Die individuelle Entwicklungsgeschichte der Organismen begründet und erklärt allein die gesammte Morphologie derselben“ (Unke, S. 904).

Angesichts dieser oft wiederholten und unzweideutigen Erklärungen, durch welche die Phylogenie und die Descendenz-Theorie überhaupt in Bausch und Bogen verworfen und als ein schwerer Irrthum hingestellt wird, muss es im höchsten Maasse befremden, dass GOETTE selbst trotzdem wiederholt von starken phylogenetischen Anwandlungen befallen wird. Namentlich im IX. Abschnitt, beim Kopf, spricht derselbe so oft und ernstlich von dessen „phylogenetischer Entwicklung“, dass wir fast einen überzeugten Darwinisten zu hören glauben<sup>1)</sup>. Allerdings wird niemals irgendwie ein ernstlicher Versuch gemacht, nach phylogenetischer Methode ein Problem zu behandeln; aber schon die blosse Anerkennung, dass es trotzdem eine Phylogenie giebt, erscheint hier völlig unmotivirt und in directem Gegensatz zu der sonst verfolgten Richtung. Wo bleibt da die Logik?

Ebenso unmotivirt und inconsequent ist auch die lobende Anerkennung, die GOETTE hie und da DARWIN und der Descendenz-

1) „Die vergleichende Entwicklungsgeschichte der verschiedenen Primordialschädel vermag allein uns den Weg ihrer phylogenetischen Entwicklung anzudeuten“ (Unke, S. 717). „Dies sind die Thatfachen, welche uns die individuelle Entwicklungsgeschichte als Richtschnur bei phylogenetischen Untersuchungen überliefert“ (S. 741). Später lesen wir sogar zu unserer grössten Ueberraschung, dass „die Phylogenese für jeden einzelnen Organismus eine Nothwendigkeit“ ist, und dass „ein Theil der Anpassungen“ bei der Phylogenese in Betracht komme“ (! Unke, S. 902).

Theorie (wenn auch in spärlichstem Maasse) spendet. So lesen wir auf S. 848 zu unserer Ueberraschung plötzlich von der „logisch begründbaren Nothwendigkeit der Descendenz-Theorie“. Freilich wird unsere Freude darüber stark getrübt, wenn wir nirgendwo in dieser „Grundlage der vergleichenden Morphologie“ eine Erörterung oder eingehende Anwendung derselben finden, und wenn wir weiterhin auf folgenden Satz stossen: „Dadurch, dass auch DARWIN ein Irrthum nachgewiesen wird, sehe ich seine grossen Verdienste nicht wesentlich geschmälert, sondern nur in einer anderen Richtung, als in der mechanischen Begründung der gesammten Descendenz-Theorie“ (Unke, S. 891). Worin diese grossen Verdienste nun aber beruhen, hat GOETTE uns bedauerlicher Weise verschwiegen<sup>1)</sup>.

Viel freigebiger als GOETTE ist dagegen HIS mit Lobeserhebungen DARWIN's und der Descendenz-Theorie. Er erkennt sogar an, dass „uns durch DARWIN's schöpferische Arbeiten die Augen geöffnet worden sind für die unter unseren Augen fortwährend vor sich gehenden Neubildungen organischer Formen, und dass wir im Princip der natürlichen Züchtung einen weitgreifenden Schlüssel in die Hand bekommen haben zum Verständniss der Ausbildung und Fixirung besonderer Formen.“ (Körperform, S. 160.) Ja zu unserem grössten Erstaunen finden wir in diesem neuesten Werke von HIS (1875) die Erklärung, dass\* die Descendenz-Theorie ebenso berechtigt ist, wie seine eigene (mit dieser völlig unvereinbare!) mechanische Entwicklungstheorie; und dass die von der ersteren befolgte phylogenetische Methode der Erklärung mit seiner eigenen „physiologischen“ Methode Hand in Hand gehen müsse. „Die physiologische Ableitung der thierischen Körperformen und die Aufsuchung ihrer phylogenetischen Geschichte sind zwei Aufgaben, deren Wege für die nächste Zeit getrennt neben einander herlaufen. Soweit die an das Descendenz-Princip sich anlehrende phylogenetische Forschung in den Grenzen sich hält, innerhalb deren auch sie an der Hand zuverlässiger Methoden fortzuschreiten vermag, ist ein Conflict mit physiologischer Forschung kaum jemals zu befürchten.“ (Körperform, S. 213)<sup>2)</sup>.

1) Es wird neuerdings bei den Gegnern der Descendenz-Theorie Mode, DARWIN als grossen Naturforscher zu feiern und gleichzeitig seine Theorie als ganz haltlos und verwerflich hinzustellen. Ausgezeichnetes darin hat z. B. ADOLF BASTIAN geleistet (vergl. das Vorwort zur III. Aufl. der „Natürl. Schöpfungsg.“). Wenn auch bei so unklaren Köpfen wie BASTIAN und GOETTE diese offenkundige Inconsequenz sich durch ihre logische Unfähigkeit erklären lässt, so liegt doch in vielen anderen Fällen diesem Verfahren bewusste Heuchelei zu Grunde.

2) Noch merkwürdiger klingt im Munde von HIS folgender Dithyrambus: „Es

Wir würden uns dieser überraschenden Bekehrung von His zum Darwinismus nur im Interesse der Sache freuen können, wenn dieselbe aufrichtig und wahr wäre. Das ist aber durchaus nicht der Fall; und jene schwungvollen Sätze der Anerkennung sind ebenso, wie bei GOETHE, leere Redensarten, Concessionen an die herrschende Darwinistische Strömung der Gegenwart. In derselben Schrift, über „unsere Körperform“, welche die angeführten Lobpreisungen der Descendenz-Theorie enthält, finden wir nicht eine einzige Anwendung derselben; dagegen die ausdrückliche Wiederholung und Betonung der damit völlig unverträglichen „mechanischen“ Entwicklungs-Theorie, welche His in seinem früheren Hauptwerke (1868) aufgestellt und damals in richtiger Consequenz als unvereinbar mit der Abstammungslehre bezeichnet hatte.

Obwohl ich nun schon bei verschiedenen Gelegenheiten <sup>1)</sup> auf das völlig Verfehlete der His'schen Entwicklungs-Theorie hingewiesen und ihren unvereinbaren Gegensatz zur Descendenz-Theorie nachgewiesen habe, bin ich doch durch diese neueste Wendung von His gezwungen, abermals darauf zurückzukommen. Als Hauptziel stellt sich His die mechanische Erklärung der Ontogenese, und diese sucht er (mit principielltem Ausschluss der Phylogenese) einzig und allein auf physiologischem Wege dadurch zu erreichen, dass er „ein allgemeines Grundgesetz des Wachsthum“ aufstellt. Dagegen wäre nun an und für sich nicht das Geringste einzuwenden und ich speciell könnte mich damit vollkommen einverstanden erklären. Auch ich verfolge ja in allen meinen Arbeiten über Entwicklungsgeschichte das Hauptziel, sämtliche Erscheinungen der Ontogenese mechanisch zu erklären, freilich nicht mit Ausschluss, sondern mit Hülfe der Phylogenese; aber ebenfalls auf physiologischem Wege. Ist doch das ganze neunzehnte Capitel der generellen Morphologie bemüht, die beiden formbildenden Erscheinungen der Vererbung und Anpassung (mit denen die bisherige Schul-Physiologie sich so gut wie gar nicht beschäftigt hat!) als physiologische Functionen der Orga-

bedarf meiner Stimme nicht, um den Aufschwung zu schildern, welchen die organische Naturforschung durch die Einführung der Darwin'schen Principien gewonnen hat, noch um die Grossartigkeit und die Menge der neuen Gesichtspunkte zu preisen, die wir denselben verdanken“ (Körperform, S. 176). „Mächtig hat die Descendenz-Theorie eingegriffen in unser gesamntes Wissen und Denken von der organischen Natur. Unser Geist ist befreit worden von Schranken, die ihn durch Jahrhunderte behemmt hatten, unser Gesichtskreis auf das Umfänglichste erweitert, unsere Einsicht in den Zusammenhang der Dinge erheblich vermehrt“ (S. 214).

1) Anthropogenie, S. 52, 627. Gastraea-Theorie, S. 7.



nismen nachzuweisen, auf die Functionen der Fortpflanzung und Ernährung zurückzuführen, und als solche mechanisch, d. h. durch chemisch-physikalische Ursachen zu erklären.

Mag ich nun dieses Ziel erreicht haben oder nicht, jedenfalls habe ich dasselbe klar und unzweideutig oft genug ausgesprochen. Ich befinde mich also bei Stellung meiner Hauptaufgabe zunächst ganz auf demselben Boden, wie HIS, auf dem Boden des Monismus, und erkenne als den auf unser gemeinsames Ziel hinführenden Weg allein den mechanischen, im Gegensatz zum teleologischen an. Denn ich theile die Ansicht KANT's, dass der Mechanismus allein eine wirkliche Erklärung einschliesse, und dass es „ohne das Princip des Mechanismus keine Naturwissenschaft geben kann“<sup>1)</sup>.

Auch darin, dass das Wachsthum als nächstes formgestaltendes Princip die gesammte individuelle Entwicklung beherrscht, stimme ich ganz mit HIS überein. Wir beide erkennen ja damit im Grunde nur den Satz an, welchen BAER schon vor 47 Jahren als das allgemeinste Resultat seiner Forschungen verkündete: „Die Entwicklungsgeschichte des Individuums ist die Geschichte der wachsenden Individualität in jeglicher Beziehung.“ Aber wie kömmt denn das Wachsthum dazu, in allen den ungezählten Tausenden von organischen Formen überall verschiedene und ewig wechselnde Formen anzunehmen? Hier scheidet sich der Erklärungsweg von HIS fundamental von dem meinigen; ich wende mich zur Phylogenie, um die historische Entstehung der verschiedenen Wachstumsformen zu erklären, und suche in der Wechselwirkung der Vererbung und Anpassung den völlig genügenden Erklärungsgrund. HIS hält diesen „weiten Umweg“ für ganz überflüssig und sucht direct die Ontogenie aus sich selbst zu erklären. Er schlägt dabei das bekannte Verfahren von MÜNCHHAUSEN ein, der sich selbst an seinem Zopfe aus dem Sumpfe zieht.

Den empirischen Ausgangspunkt und die constante Basis seiner gesammten, auf dieses Ziel gerichteten Untersuchungen bildete für HIS (wie für die meisten früheren Ontogenisten) das befruchtete, unbebrütete Hühner-Ei; und dieser Umstand wurde (wie ich schon früher in der Anthropogenie ausgeführt habe), höchst verhängnissvoll. Denn die flache kreisrunde Keimscheibe des Hühner-Eies, der Discus blastodermicus oder „Blastodiscus“, der auf der Oberfläche des unverhältnissmässig grossen kugeligen Nah-

1) Vergl. meine „Natürliche Schöpfungsgeschichte“, S. 91, 92.

rungsdotters ruht, ist keine primäre, sondern eine sehr stark modificirte secundäre Keimform. Ich habe in der Gastraea-Theorie (speciell in dem Abschnitt über „die Gastrula und die Eifurchung der Thiere“) den Beweis geführt, dass die ursprüngliche, palingenetische Form des zweiblätterigen Keimes bei sämtlichen Metazoen die einfachste Gastrula-Form, die Archigastrula ist, und dass alle übrigen Formen desselben, die Amphigastrula, die Perigastrula und die Discogastrula, modificirte cenogenetische Formen sind, durch eine lange Reihe von embryonalen Anpassungen aus jener palingenetischen Urform der Archigastrula entstanden. Was speciell die Discogastrula (oder den zweiblätterigen Blastodiscus) des Hühnchens betrifft, so ist sie, gleich den ähnlichen Keimformen aller anderen discoblastischen Wirbelthiere, auf die Gastrula des Amphioxus als unveränderte Urform der ursprünglich den Acraniern zukommenden Archigastrula zurückzuführen <sup>1)</sup>.

1) Dass die Keimscheibe des Hühnchens der erste Ausgangspunkt und die vermeintliche Basis für die meisten und ausgedehntesten embryologischen Untersuchungen wurde, kann nicht genug beklagt werden. Denn indem diese stark veränderte cenogenetische Discogastrula für die ursprüngliche, massgebende Form des Wirbelthier-Keims gehalten und daraus die weitreichendsten Folgerungen gezogen wurden, gestaltete sie sich zu einer Quelle der gefährlichsten und folgenreichsten Irrthümer. Sehr treffend hat dieses Verhältniss kürzlich A. RAUBER (der frühere Prosector von His!) mit folgenden Worten bezeichnet: „So oft auch schon das Hühnchen Gegenstand embryologischer Untersuchungen war, so sind dennoch die ersten Anfänge der Entwicklung nur sehr selten in das Bereich derselben gezogen worden. Gleichwohl unterliegt es ja gar keinem Zweifel, dass gerade diese von fundamentaler Wichtigkeit sein müssen. Nicht weniger fällt es für die Beurtheilung des Werthes der Mehrzahl hühnerembryologischer Arbeiten, insofern sie ontogenetische Ziele verfolgten, in das Gewicht, dass sich dieselben, in einseitiger Richtung erstarrend, gänzlich jener grossen Gesichtspunkte entzogen, welche durch die bewunderungswürdigen, auf dem Gebiete der Entwicklung niederster Wirbelthiere, insbesondere aber der Wirbellosen gewonnenen Errungenschaften ermöglicht worden sind. In ursächlicher Beziehung macht sich hierbei sehr fühlbar die auch in die Wissenschaft hineinragende Gewalt alter Tradition. Die grössere Reihe vorübergezoGENER Jahre und die stattliche Zahl der Beobachter vermag auch dem Italbuntersuchten eine unerschütterlich scheinende Festigkeit zu verleihen; sie beirrt allmählich den späteren Forscher und zwingt den Unbewussten in Geleise, die der Nächste nur um so schwieriger durchbrechen wird. So konnte es nicht fehlen, dass in der auf Remak folgenden Periode der Hühnerembryologie strebsame Geister dazu gelangten, die alte Tradition mit mancherlei, theils erfreulicher theils unerfreulicher Zuthat zu bereichern, sie herauszuschmücken, histogenetisch abzuweichen; ja zur Krönung des Werkes den verwegenen Versuch zu machen, mit dem alten wohlgerundeten Hühnerschild ein neues anfluthendes Lichtmeer zu beschwören, zu bekämpfen und zurückzuwerfen. Es war aber immer nur die alte Tradition geblie-

Ganz unbekannt mit diesem höchst wichtigen Verhältniss und die Archigastrula des Amphioxus völlig ignorirend<sup>1)</sup>, ging nun His von der Thatsache aus, dass der Discoblastus des Hühnchens eine flach ausgebreitete runde Scheibe ist, nahm ganz willkürlich und im schärfsten Widerspruch mit den Thatsachen an, dass das auch bei allen übrigen Wirbelthieren der Fall sei, und glaubte nun das grosse Problem einer „mechanischen“ Erklärung ihrer Ontogenie zu lösen, indem er einfach durch ungleiches Wachsthum und Bildung verschiedenartiger Falten jene Scheibe die verschiedensten Formen annehmen liess. Höchst bezeichnend für diese Stellung und Durchführung seiner Aufgabe ist die zusammenfassende kurze Darstellung, welche er selbst davon in seiner Rede (1870) giebt: „Der Keim des Wirbelthier-Eies ist ein flaches, blattförmiges Gebilde<sup>2)</sup>. Dies Gebilde wächst von dem Eintritte der Entwicklung ab fort und fort, es nimmt dabei an Flächenausdehnung und an Dicke zu. Das Wachsthum aber erfolgt nicht überall mit gleicher Energie, es schreitet in den cen-

ben.“ RAUBER, Die Gastrula des Hühnerkeims. Berlin. medicin. Centralblatt, 1875. No. 4.

1) Dass His bis vor Kurzem mit der Anatomie und Ontogenie des wichtigsten und lehrreichsten aller Wirbelthiere, des Amphioxus, völlig unbekannt war, geht aus seinem Hauptwerk und den früheren Arbeiten unzweideutig hervor. Denn nirgends wird der Amphioxus mit einem Worte erwähnt, nirgends die fundamentale Bedeutung desselben für die Entwicklungsgeschichte der Wirbelthiere hervorgehoben. Nachdem ich dies mehrfach gerügt und darauf hingewiesen hatte, dass die Gastrula des Amphioxus „für sich allein schon die ganze künstliche Theorie von His über den Haufen werfe“ (Anthropogenie, S. 629), hielt His es für zweckmässig, in seiner neuesten Schrift (1875) das Wichtigste von der Keimesgeschichte des Amphioxus und der Cyclostomen einzuschalten und auch hier den Versuch einer grob-mechanischen Erklärung (im Gegensatze zur phylogenetischen Erklärung) zu wagen (Körperform, S. 178 f. f.). Schwerlich konnte er seinem Buche einen schlechteren Dienst erweisen. Denn damit hat er seine eigenen Ideen auf das Schlagendste widerlegt. Diese gefährlichen Amphioxus-Betrachtungen sind wahre Ichneumon-Eier, und die aus ihnen hervorgehenden Ichneumon-Larven fressen die ganze lange Raupe, die His „Unsere Körperform“ nennt, von innen her auf!

2) Der Keim der Wirbelthiere ist wirklich flach und blattförmig nur bei den discoblastischen Abtheilungen dieses Stammes, bei den Vögeln, Reptilien und den meisten Fischen. Nur hier existirt die scharfe Trennung des Nahrungsdotters vom Bildungsdotter, und nur hier liegt der letztere als eine „flache blattförmige Scheibe“ auf dem ersteren oberflächlich auf. Dagegen bei den amphiblastischen Amphibien, Cyclostomen u. s. w. ist das nicht der Fall, und am wenigsten bei den archiblastischen Acraniern. Die letzteren (Amphioxus) besitzen noch heute die ursprüngliche glockenförmige Archigastrula, aus welcher jene scheibenförmige Discogastrula erst secundär durch Ansammlung des Nahrungsdotters im Urdarm hervorgegangen ist.



tralen Theilen rascher voran als in den peripherischen. Die nothwendige Folge hiervon muss die Entstehung von Faltungen sein, da eine sich dehnende Platte nur dann flach bleiben kann, wenn ihre Dehnung an allen Punkten dieselbe ist. Solche Falten treten nun, wie oben erwähnt, in der That ein, und mit ihnen die ersten fundamentalen Gliederungen der Keimscheibe. Nicht nur die Abgrenzung von Kopf und Rumpf, von Rechts und Links, von Stamm und Peripherie, nein auch die Anlage der Gliedmaassen, sowie die Gliederung des Gehirns, der Sinnesorgane, der primitiven Wirbelsäule, des Herzens und der zuerst auftretenden Eingeweide lassen sich mit zwingender Nothwendigkeit als mechanische Folgen der ersten Faltenentwicklung demonstrieren.“ (Rede, S. 31.)

Diese Faltenbildung der Keimscheibe gestaltet sich bei His zu der Grundursache der Wirbelthierbildung, die das höchst complicirte Problem ihrer Jahrtausende alten Entwicklung in der einfachsten Weise „mechanisch“ erklären soll. Wodurch aber diese Faltenbildung und das sie zunächst verursachende ungleiche Wachsthum der einzelnen Keimscheiben-Theile eigentlich bewirkt wird, davon erfahren wir bei His kein Wort. Wie ich schon in der Anthropogenie (S. 627) bemerkte, lässt sich daraus nur das entnehmen, dass in der Vorstellung von His „die bildende Mutter Natur weiter Nichts als eine geschickte Kleidermacherin ist. Durch verschiedenartiges Zuschneiden der Keimblätter, Krümmen und Falten, Zerren und Spalten derselben, gelingt es der genialen Schneiderin leicht, alle die mannichfaltigen Formen der Thierarten durch Entwicklung zu Stande zu bringen.“ Wenn uns His noch so genau alle einzelnen Falten, Hauptfalten und Nebenfalten beschreibt und als wesentliche Veränderungen der entstehenden Körperform nachweist, so ist damit nicht das Mindeste erklärt. Denn jeder dieser einfachen ontogenetischen Faltungs-Processse ist ein höchst verwickeltes historisches Resultat, das durch tausende von phylogenetischen Veränderungen, von Vererbungs- und Anpassungs-Processen ursächlich bedingt ist, welche die Vorfahren des betreffenden Organismus während Millionen von Jahren durchlaufen haben.

Freilich wird Jeder, der mit His und mit mir den monistischen Standpunkt theilt, für die Entwicklungsgeschichte, wie für alle anderen Wissenschaften, im Princip den Anspruch einer mechanischen Erklärung stellen, welche die letzten Ursachen der Erscheinungen in den Bewegungen der Molekeln und Atome findet.

Für die Astronomie, für die Physik, für einen kleinen Theil der Physiologie und für einen sehr kleinen Theil der Morphologie, der Anatomie und der Entwicklungsgeschichte, ist diese methodische Forderung auch in Wirklichkeit (wenigstens annähernd) durchzuführen; und diese Wissenszweige gestalten sich so wirklich zu exacten Wissenschaften. Für den bei weitem grössten Theil der Entwicklungsgeschichte und der Morphologie überhaupt, für einen sehr grossen Theil der Physiologie (z. B. die Psychologie, Gonologie, Chorologie, Oekologie), für die Sprachwissenschaft und überhaupt für die gesammten Wissenschaften „der historisch-philosophischen Classe“ schwebt jener Anspruch an exacte (oder an mechanische) Behandlung insofern in der Luft, als uns stets die empirischen Materialien, nämlich die ausgestorbenen Organismen fehlen werden, mit deren Hülfe wir allein jene im Princip ganz berechnete mechanische Erklärung wirklich ausführen könnten. Die Entwicklungsgeschichte ist eben ihrem ganzen Wesen nach eine historische Wissenschaft, wie schon ihr Name sagt, und wir werden die Ontogenie keines einzigen Organismus jemals vollständig mechanisch erklären können, weil uns stets die empirischen Materialien der Phylogenie dazu fehlen werden. Niemand ruft uns die vergangenen Geschlechter zurück, deren heutige Epigonen allein einer unmittelbaren naturwissenschaftlichen Erforschung zugänglich sind; und doch haben die ersteren „mechanisch“, nämlich durch „Anpassung“, im Laufe von Jahrmillionen Eigenschaften erworben, welche die letzteren ebenfalls „mechanisch“, nämlich durch Vererbung, von ihnen überkommen haben.

Weil His ebenso wie GOETTE, und leider die Mehrzahl der jetzigen Ontogenisten, die ungeheure historische Perspective nicht kennen, welche wir nur durch Erhebung auf den phylogenetischen Standpunkt erhalten, weil sie keine Ahnung davon haben, wie unendlich verwickelt die historischen Vorbedingungen, die phylogenetischen Ursachen der scheinbar einfachsten ontogenetischen Phaenomene sind, desshalb glauben sie, durch die genaueste physiologische Untersuchung der ontogenetischen Processe allein diese aus sich selbst heraus erklären zu können. So kommt His zu dem naiven Ausspruch: „Die Mechanik der Gestaltung lässt sich wirklich auf ein einfaches Problem zurückführen, auf das Problem nämlich von den Formveränderungen einer ungleich sich dehnen- den elastischen Platte“ (Hühnchen, S. 52). So gelangt derselbe zu der kindlichen Vorstellung, dass sein „Princip des ungleichen

Wachstums“ (Körperform, S. 19), dass sein „Princip der durchgehenden Grenzmarken“ (S. 46), dass sein „Princip der organbildenden Keimbezirke“ (S. 19) zu einer wirklichen Erklärung der ontogenetischen Vorgänge führe. So glaubt derselbe, diese „mechanische“ Erklärung „exact“ in mathematische Formeln gebracht zu haben, indem er durch einen Mathematiker die „Gestaltsveränderung einer unvollkommen-elastischen dünnen Platte, deren verschiedene Theile ein ungleiches Wachsthum haben“, genau berechnen lässt! (Hühnchen, S. 191—194)<sup>1)</sup>.

Was Hrs im Grunde erstrebt, das ist eine Physiologie des Wachstums, also ein Theil der Physiontogenie oder der „Keimesgeschichte der Functionen“ (Anthropogenie, S. 18). Da dieser ganze Zweig der Entwicklungsgeschichte fast noch gar nicht bearbeitet ist, kann Hrs Anspruch darauf machen, diesen Specialzweig der Physiologie der Keimung zuerst ernstlich in Angriff genommen zu haben; auch werden sicherlich dabei mit der Zeit manche werthvolle Resultate erzielt werden. Nur soll Hrs sich nicht dem Wahne hingeben, damit die Morphologie der Keimung erklärt zu haben. Das Verständniss dieser letzteren kann eben nur durch die Phylogenie erworben werden<sup>2)</sup>.

Wie völlig unvereinbar die von Hrs erhobenen Ansprüche aber mit der letzteren sind, habe ich schon früher wiederholt an verschiedenen Beispielen dargethan. Nichts ist vielleicht geeigneter, diesen diametralen Gegensatz in das hellste Licht zu setzen, als seine berühmte „Höllennappen-Theorie“, die eine mechani-

---

1) Es wäre ganz analog, wenn MOLTKE die Flugbahn sämtlicher Geschosse, die die Schlacht von Sedan entschieden, genau berechnen liesse, und dann glaubte, diesen welthistorischen Vorgang mechanisch erklärt zu haben! Wir müssen bei dieser Gelegenheit entschieden gegen den Missbrauch der Mathematik protestiren, der mit solchen, angeblich „exacten“ Berechnungen in der Biologie nur allzuviel getrieben wird. Viele Naturforscher — und namentlich Physiologen — glauben eine Erscheinung „mechanisch zu erklären“, wenn sie irgend eine (womöglich recht complicirte!) mathematische Formel dafür aufstellen! Ob diese äusserlich zutreffende Formel innerlich berechtigt ist, ob überhaupt die fragliche Erscheinung durch eine solche mathematische Formel zu erklären ist, darüber denken diese „exacten Forscher“ nicht nach! Besonders reich an solchen pseudo-exacten Erklärungsversuchen ist die Morphologie und Physiologie des Wirbelthier-Skelets, die „Mechanik des Knochengerüstes“.

2) Wenn Hrs behauptet, dass „die Entwicklungsgeschichte ihrem Wesen nach eine physiologische Wissenschaft sei“ (Körperform, S. 2), so ist das höchst einseitig; mit viel mehr Recht liesse sich das Gegentheil behaupten, dass sie eigentlich eine morphologische Wissenschaft sei! Bisher wenigstens ist sie fast bloss das letztere gewesen!



sehe Erklärung der rudimentären Organe geben soll. Während die Phylogenie in diesen merkwürdigen Organen die verkümmerten und rückgebildeten Reste uralter, längst ausser Dienst getretener Körpertheile erblickt, die bei den älteren Vorfahren wirkliche Functionen ausübten, betrachtet His sie als „embryologische Residuen, den Abfällen vergleichbar, welche beim Zuschneiden eines Kleides, auch bei der sparsamsten Verwendung des Stoffes, sich nicht völlig vermeiden lassen“! (Hühnchen, S. 56.) Höllenlappen also, welche die schlaue Schneiderin „Natur“ bei Seite steckt und hinter den Ofen, in die „Hölle“ wirft! Nicht minder komisch ist die „Briefcouvert-Theorie“, wonach die vier Extremitäten der Wirbelthiere, „den vier Ecken eines Briefes ähnlich, durch die Kreuzung von vier, den Körper umgrenzenden Falten“ entstehen! (Rede, S. 34). Noch roher womöglich, und in noch stärkerem Contrast zu der höchst verwickelten Natur des vorliegenden Problems ist die „Gummischlauch-Theorie“, wonach die specielle Form des Gehirns und Rückenmarks der Wirbelthiere durch denselben Vorgang entstehen soll, wie die entfernt ähnliche Gestalt eines Gummischlauchs, welcher gebogen, eingeknickt, aufgeschlitzt, ausgeschnitten und abermals gebogen wird. His giebt uns (nach Art eines Kochbuchs) ganz genau das Recept, wie wir auf diese Weise, durch fünf einfache mechanische Acte, aus einem Gummischlauch uns ein Markrohr mit den verschiedenen Hirnblasen und Hirnkrümmungen anfertigen können (Körperform, S. 96, 97). Sogar für die Entstehung der Gastrula wird uns neustens eine ähnliche „mechanische Erklärung“ aufgetischt! Die Discogastrula der Knochenfische soll durch „Gewölbespannung“ entstehen: „Den Grund für die so rasch eintretende Abflachung des Keimgewölbes möchte ich in dem zunehmenden Wachsthum der äquatorialen und subäquatorialen Zone suchen, welche für das Gewölbe die Stelle des Widerlagers vertreten, und mit deren Ausweitung eine ähnliche Folge eintreten muss, wie beim Weichen der Widerlager eines Steingewölbes“ (sic! Körperform, S. 186).

Es ist wohl nicht nöthig, besonders darauf hinzuweisen, in welchem ungeheuren Missverhältniss bei diesen wie bei anderen Erklärungs-Versuchen von His die rohe und grob-mechanische Erfassung und Behandlung der Aufgabe zu der unendlich feinen und verwickelten Natur des mechanischen Problems steht. Natürlich tritt dies Missverhältniss um so auffälliger hervor, je verwickelter sich im Einzelnen die Aufgabe gestaltet; so z. B. wenn His „die Entwicklung des Vogelschnabels als eine directe Folge von der

Entwicklung der Vogelaugen“ darthut (Körperform, S. 206). Warum nicht umgekehrt? Oder darf man bei den unendlich verwickelten Beziehungen, welche uns die historisch entstandene *Correlation* der Theile in jedem höher entwickelten Organismus darbietet, beliebig einen einzelnen Theil herausgreifen und seine Formbildung als die directe „mechanische Ursache“ der Entwicklung anderer Theile betrachten?

Unnöthig ist es ferner auch wohl, noch besonders hervorzuheben, dass die angeführten und alle ähnlichen Erklärungsversuche mit der Descendenz-Theorie und der aus dieser erwachsenden Phylogenie völlig unvereinbar sind. Unmöglich können Beide freundschaftlich Hand in Hand gehen, wie Hrs in seinem letzten Buche wünscht. Hier heisst es: Entweder — Oder! Entweder ist jedes Organ (nach unserer Auffassung) ein verwickeltes historisches Product, welches im Laufe ungezählter Jahrtausende durch die Wechselwirkung unzähliger Vererbungs- und Anpassungs-Processes endlich zu seiner heutigen Form gelangt ist — Oder dasselbe ist das unmittelbare Resultat von Krümmungs- und Faltungs-Processes, welche nicht phylogenetisch bedingt, sondern der unmittelbare Ausfluss eines, für jedes einzelne Individuum anders beschaffenen „Wachsthums-Gesetzes“ sind. Auch hier wieder liefern uns die rudimentären Organe vorzügliche Beispiele zur Erläuterung. Nehmen wir z. B. die menschliche Ohrmuschel! Die Descendenz-Theorie erklärt die Entwicklung und Formbildung dieses höchst variablen Organs dadurch, dass sie es als den rückgebildeten und grösstentheils oder ganz ausser Dienst getretenen Rest der viel vollkommeneren und höher entwickelten Ohrmuschel betrachtet, welche unsere affenartigen und beutelthierartigen Vorfahren — gleich der Mehrzahl der übrigen Säugethiere — besaßen und als wichtiges Organ zum Auffangen der Schallwellen vielfach gebrauchten. Indem die Verwendung und Uebung derselben allmählich abnahm, und — besonders beim Culturmenschen — die freien und mannichfaltigen Bewegungen der Ohrmuschel und ihrer einzelnen Theile allmählich ausser Gebrauch kamen, wurde das Organ durch „Anpassung“ (nämlich Nichtgebrauch) langsam rückgebildet, trotzdem aber durch „Vererbung“ immer noch von Generation zu Generation übertragen. Zahllose einzelne und höchst verwickelte „mechanische“ Processes der Ernährung und Fortpflanzung, des Wachsthums und der Bewegung — über die wir aber beim Mangel der paläontologischen Urkunden nur Vermuthungen aussprechen können — müssen natürlich bei diesem complicirten historischen Rückbildungs-Process

mitgewirkt haben. Die vergleichende Anatomie der Ohrmuschel muss diese Auffassung lediglich bestätigen, und wir werden mit jener Erklärung zufrieden sein, weil sie uns die Existenz und Beschaffenheit dieses nutzlosen rudimentären Organes an unserem Körper begreiflich macht. Glücklicherweise besitzen wir auch gerade in diesem Falle eine directe — wir dürfen fast sagen — experimentelle — Bestätigung unserer phylogenetischen Erklärung an jenen Hausthieren, bei denen die Ohrmuschel unter dem Einflusse der künstlichen Züchtung rückgebildet ist. Denn alle diejenigen Rassen von Kaninchen, von Hunden, von Wiederkäuern, welche schlaff herabhängende Ohrmuscheln mit rückgebildeten Muskeln besitzen, stammen erwiesener Maassen von domesticirten, ursprünglich wilden Thieren derselben Species ab, welche aufrechte, stark entwickelte und lebhaft bewegliche Ohrmuscheln besaßen.

Wenn nun His die Entwicklung der menschlichen Ohrmuschel von seinem Standpunkte aus „physiologisch“ zu erklären hätte, so würde er eine Anzahl von Beobachtern anstellen, welche dieses Organ (das bekanntlich bei jedem Individuum andere Formen und Grösßenverhältnisse zeigt) auf das Genaueste im Ganzen und in den einzelnen Theilen von Anbeginn seiner ontogenetischen Bildung an verfolgten und durch „Wägung und Messung“ eine möglichst „exacte“ Darstellung desselben gäben. Darauf würde er eine Anzahl von Mathematikern engagiren, welche die höchst complicirten Curven und Krümmungsflächen der Ohrmuschel, ihrer Knorpel und ihrer Muskeln, ihrer Leisten und Gegenleisten, berechneten. Diese hätten dann nachzuweisen, wie jene höchst verwickelten Formverhältnisse nach einem complicirten „Wachsthumsgesetz“ durch „ungleiche Flächenausdehnung einer elastischen Platte“, durch Knickungen und Faltungen, Zerrungen und Spaltungen entstanden. Bei der endlosen individuellen Variabilität, welche die menschliche Ohrmuschel mit den übrigen „rudimentären Organen“ theilt, würde natürlich jenes „Wachsthumsgesetz“ bei jedem einzelnen Menschen, (wie bei jedem einzelnen Thiere) ein besonderes sein; ja die meisten Menschen würden am rechten Ohre ein ganz anderes Wachsthumsgesetz zeigen, als am linken. Auch fordert ja His ausdrücklich für sein „Wachsthumsgesetz“, dass „dessen Kenntniss für jedes Geschöpf besonders anzustreben ist.“ (Körperform S. 120.)

Wäre nun mit dieser „mechanischen“ Erklärung von His (ihre Durchführbarkeit vorausgesetzt!) irgend Etwas für das wirkliche morphologische Verständniss unserer Ohrmuschel und ihrer Ontogenese gewonnen? Ganz ebenso wenig, als wenn His dieselbe



als rudimentäres Organ anerkennen, aber mit Ausschluss der Phylogeneese durch seine „Höllenslappen-Theorie“ erklären wollte. Hingegen wird die phylogenetische Erklärung, welche die Descendenz-Theorie mit Hülfe der vergleichenden Anatomie von der stufenweisen Entstehung, Fortbildung, Umbildung und Rückbildung der Ohrmuschel giebt, uns deren Ontogenese und Formbildung beim Menschen vollständig erklären, trotzdem wir natürlich (bei Mangel des paläontologischen Materials und aller anderen directen Urkunden über die vieltausendjährige Stammesgeschichte der Ohrmuschel) niemals im Stande sein werden, Schritt für Schritt unsere Erklärung „exact“ zu beweisen, oder gar in mathematische Formeln zu bringen.

Ein weit einfacheres Beispiel für den Werth und Unterschied unserer beiderseitigen Erklärungsversuche liefert die Entstehung der beiden primären Keimblätter. Ich erkläre dieselbe phylogenetisch dadurch, dass ursprünglich bei der *Planaea* (der Stammform, welche der *Blastula* entspricht) eine Arbeitstheilung der Zellen eintrat, welche in einfacher Schicht die Wand der Hohlkugel (*Blastosphaera*) bildeten. Die vegetativen Zellen (die Stammeltern des Entoderms) übernahmen die Function der Ernährung, die animalen Zellen (die Stammeltern des Exoderms) dagegen die Functionen der Bewegung und Bedeckung. Durch die Invagination des Entoderms in das Exoderm entstand die *Gastraea*. (Vergl. „die Gastrula und die Eifurchung der Thiere.“ 12. Abschnitt.) Durch Vererbung wurde dann dieser ganze phylogenetische Anpassungs-Process auf die Nachkommen der *Gastraea*, auf sämtliche Metazoen übertragen; und bei allen archiblastischen Metazoen wird er noch heute täglich getreu wiederholt, indem zunächst aus der Eifurchung die *Blastula* hervorgeht und aus dieser durch Invagination die *Gastrula* entsteht. Die *Discogastrula* der discoblastischen Metazoen und ihre Entstehung aus der *Discoblastula* ist nur zu verstehen, wenn man annimmt, dass diese Keimformen durch cenogenetische Anpassungen aus den ursprünglich erblichen (palingenetischen) Keimformen der *Archiblastula* und *Archigastrula* entstanden sind. Hrs dagegen glaubt die Entstehung der zweiblättrigen *Discogastrula* ganz einfach und direct mechanisch erklären zu können: „Die Ungleichheit in der Flächenausdehnung der verschiedenen Keimscheibenschichten ist der Grund der Blätterspaltung.“ (Körperform, S. 56). Diese falsche Deutung wird schon dadurch widerlegt, dass die primären Keimblätter überhaupt ursprünglich nicht durch Spaltung (Dela-

mination), sondern durch Einstülpung (Invagination) des Blastoderms sich bilden<sup>1)</sup>.

Die neuen Ziele und Wege, welche Hrs in die „physiologische“ Entwicklungsgeschichte einführen wollte, sollten nach seiner eigenen Erklärung in der Feststellung von zwei fundamentalen Principien gipfeln: „das Vorhandensein zweier Keime, und die Zurückführbarkeit aller Gestaltung auf ein allgemeines Grundgesetz des Wachstums“ (Hühnchen, S. VI.) Das Letztere ist in seinem wichtigsten und werthvollsten Theile nur eine weitere Ausführung der Ansichten BAER'S. Als Versuch einer „Physiologie des Wachstums“ verdienen die bezüglichlichen Bestrebungen von Hrs, wie schon gesagt, alle Anerkennung. Hingegen erweisen sie sich zur wirklichen Erklärung der morphologischen Entwicklungs-Erscheinungen völlig unzureichend; diese kann eben nur durch die Phylogenie gewonnen werden. Wo Hrs sein Wachsthumsgesetz „dessen Kenntniss für jedes Geschöpf besonders anzustreben ist“, direct an die Stelle der letzteren setzen will, da wird es zu einem leeren Wort, gleich dem Formgesetz von GOETTE.

Das zweite neue Princip von Hrs, die Annahme von zwei gänzlich verschiedenen Keimen in dem sich entwickelnden Eie, bildet seine „Parablasten-Theorie.“ Diese steht in so greulichem Widerspruche zu den wichtigsten Thatsachen der vergleichenden Ontogenie (und besonders der Histogenie), dass ein einfacher Hinweis auf letztere zur Widerlegung genügen sollte. Nur dadurch, dass Hrs sich jahrelang ausschliesslich mit der Ontogenie des Hühnchens beschäftigte und die Keimesgeschichte der übrigen Wirbelthiere (vor allen des Amphioxus) völlig ignorirte, lässt sich die Aufstellung jener wunderlichen Hypothese überhaupt begreifen. Da dieselbe aber trotzdem als grosse Entdeckung bewundert wurde und selbst heute noch bei Vielen als solche gilt, müssen wir sie hier doch mit einigen Worten beleuchten.

Die Parablasten-Theorie von Hrs behauptet, dass aus den beiden primären Keimblättern nur das Nervengewebe, das Muskelgewebe und das Epithelial- und Drüsengewebe hervorgehen. Diese Theile nennt er Hauptkeim- oder archiblastische Anlagen und stellt ihnen als fundamental verschieden die Nebenkeim- oder parablastischen Anlagen gegenüber: die Innenwand der sämtlichen Gefässräume, die Blutzellen, das Bindege-

---

1) Vergl. meinen Aufsatz über „die Gastrula und die Eifurchung der Thiere.“ Jenaische Zeitschrift für Naturwiss. 1875. Bd. IX, S. 402—508.

webe mit seinen verschiedenartigen Modificationen, das Knorpelgewebe und das Knochengewebe. Diese parablastischen Theile sollen nicht aus den beiden primären Keimblättern, sondern unabhängig von letzteren aus dem „weissen Dotter“ des Eies entstehen, und die angeblichen „Zellen“ des letzteren sollen direct von den Granulosa-Zellen der Ei-Follikel abstammen. Ich habe schon wiederholt hervorgehoben, dass die einfache, von KOWALEVSKY entdeckte Gastrula des *Amphioxus* für sich allein schon genügt, die ganze Parablasten-Theorie über den Haufen zu werfen. „Denn diese Gastrula lehrt uns, dass alle verschiedenen Organe und Gewebe des ausgebildeten Wirbelthieres ursprünglich sich einzig und allein aus den beiden primären Keimblättern entwickelt haben. Der entwickelte *Amphioxus* besitzt ein differenzirtes Gefässsystem und ein im ganzen Körper ausgebreitetes Gerüste von Geweben der Binde substanz, so gut wie alle anderen Wirbelthiere; und doch ist ein „Nebenkeim“, aus dem diese Gewebe im Gegensatze zu den übrigen hervorgehen sollen, hier überhaupt gar nicht vorhanden!“ (Anthropogenie, S. 629.) Trotzdem nun HIs diesen Einwurf kennt, und trotzdem er in seiner neuesten Schrift über „Unsere Körperform“ (1875) selbst die Gastrula des *Amphioxus* beschreibt und abbildet (S. 178), entblödet er sich nicht, gleichzeitig in derselben Schrift die Parablasten-Theorie als eine seiner wichtigsten Entdeckungen einem weiteren Kreise ausführlich vorzutragen und zu versichern, dass er „weniger als je Grund habe, von seiner bisherigen Ueberzeugung abzulassen!“ (S. 43.) Ich frage, wie verhält sich dies Verfahren zu der „Zuverlässigkeit und unbedingten Achtung vor der thatsächlichen Wahrheit,“ welche HIs mir abspricht und „unter allen Qualificationen eines Naturforschers für die einzige erklärt, welche nicht entbehrt werden kann?“ (S. 171.) HIs begeht hier wissentlich eine starke und den nicht eingeweihten Leser absichtlich irre führende Unwahrheit! Besonders hervorzuheben ist übrigens, wie HIs selbst seine beiden höchsten Principien in Collision bringt und wie er die allgemeine Gültigkeit seines „allumfassenden Wachsthumsgesetzes“ durch die Parablasten-Theorie selbst vernichtet. Darüber lässt folgender Satz keinen Zweifel: „In der That lässt sich nur für die Bildungen archiblastischen Ursprungs (Nerven, Muskeln, Epithelien) von einem eigenthümlichen Gesetze des Wachstums reden. Alle parablastischen Gewebe: Gefässröhren, Bindegewebe, Knorpel, Knochen, sind in ihrer Entwicklung abhängig von den archiblastischen.“ (Körperform, S. 127.) Also die Wir-



belsäule, der Schädel, das Gliedmaassen-Skelet, das Herz, die Blutgefässe u. s. w. haben kein eigenthümliches Gesetz des Wachstums, während jedes Haar, jede Drüse, jeder Nerv, jeder Muskel sich eines solchen erfreut? In der That, diese wichtige Entdeckung vernichtet die Hälfte der vergleichenden Anatomie! Denn da alle jene parablastischen Theile wild und gesetzlos aufwachsen, bloss von den archiblastischen Epithelien, Nerven und Muskeln abhängig, so ist alle die unendliche Mühe und Arbeit, welche CUVIER, JOHANNES MÜLLER, GEGENBAUR, HUXLEY und Andere auf die vergleichende Osteologie und Angiologie verwendet haben, vergeblich gewesen!

Zu welchen unglaublichen Folgerungen übrigens Hrs selbst durch seine Parablasten-Theorie gedrängt wird, zeigt am besten wohl der folgende erstaunliche Satz: „Während Du nicht im Stande sein wirst, Dir einen lebenden Thierkörper zu denken ohne Nervensystem, ohne Muskeln und ohne Drüsen, kannst Du Dir gar wohl einen solchen vorstellen, in welchem Bindegewebe, Knochen und Knorpel durch anderes Material von gleichen physikalischen Eigenschaften (durch Leder, Holz, Leinwand u. s. w.) ersetzt sind, und in dem selbst an Stelle des Blutes eine Lösung bestimmter chemischer Stoffe kreist.“ (Körperform, S. 43.) Beim ersten Lesen dieses beispiellosen Satzes weiss man nicht, ob man mehr über die in der These sich entblössende Unwissenheit oder über die in der Antithese kundgegebene Kühnheit erstaunen soll! Hrs weiss also nicht einmal, dass ganze grosse Thierclassen: die Infusorien, die Rhizopoden, die Spongien, zahlreiche Acalephen (Hydra u. s. w.) „ohne Nervensystem, ohne Muskeln und ohne Drüsen als lebende Thierkörper“ existiren? Ja, er kann sich diese Thierkörper, deren ihm völlig unbekannte Organisation jeder Anfänger in der Zoologie kennt, nicht einmal als möglich vorstellen? Nach seinem eigenen Geständniss ist er dazu nicht im Stande! Eine ganze grosse Gruppe also von höchst wichtigen Organisationserscheinungen, die nicht nur für die Anatomie, sondern auch für die Physiologie, und vor allen für die Entwicklungsgeschichte, das höchste Interesse besitzen, kennt er nicht und erklärt er a priori für undenkbar! Dagegen wird es ihm leicht, sich einen lebenden Fisch, einen lebenden Vogel, einen lebenden Menschen vorzustellen, in welchem das Knochengerüst durch ein ebenso geformtes Holzgerüst vertreten wird; in welchem die Bänder und Blutgefässröhren aus Leder, die Fascien aus Leinwand bestehen; und in welchem das Blut durch rothe Tinte ersetzt ist!!

Wir würden diese unglaubliche Rohheit physiologischer und morphologischer Vorstellungen für unbegreiflich halten (— besonders bei einem Anatomen, der die Vorlesungen von JOHANNES MÜLLER, ROBERT REMAK, RUDOLPH VIRCHOW und ALBERT KÖLLIKER gehört hat! —) wenn wir sie uns nicht hinreichend durch den beherrschenden Einfluss des „hochverehrten“ CARL LUDWIG erklären könnten. Dieser „grosse“ Physiologe, welchem WILHELM HIS „Unsere Körperform“ gewidmet hat <sup>1)</sup>, zeichnet sich bekanntlich ebenso sehr durch feine Technik in der Kunst des Experimentirens und durch sinnreiche Erfindung physiologischer Apparate, wie durch die naive Rohheit seiner allgemeinen biologischen Anschauungen und durch seine sprichwörtliche Unbekanntschaft mit dem Gesamtgebiete der Morphologie aus. Allerdings ist diese oft angestaunte Unwissenheit, die CARL LUDWIG in der eigentlichen Natur-Geschichte, in der vergleichenden Anatomie und Entwicklungsgeschichte zur Schau trägt, insofern vollkommen berechtigt, als nach seiner Ansicht „die Morphologie ohne alle wissenschaftliche Berechtigung, höchstens eine künstlerische Spielerei ist!“ Da nun aber ausser der systematischen Zoologie und Botanik, ausser der vergleichenden Anatomie, ausser dem vergleichend morphologischen Theile der Histologie auch fast die gesamte Entwicklungsgeschichte (soweit sie bis jetzt cultivirt ist!) zur Morphologie gehört, so ist auch die Entwicklungsgeschichte ohne alle wissenschaftliche Berechtigung, eine leere Spielerei!

„Solche Lehren von CARL LUDWIG sind falsch und verwerflich, blosser Uebergriffe, die mit aller Entschiedenheit zurückgewiesen werden müssen. Man braucht nicht einmal hervorzuheben, wie anmaassend es ist, in solcher Weise die grossartigen wissenschaftlichen Leistungen eines CUVIER, JOHANNES MÜLLER, RATHKE, RICHARD OWEN, MILNE EDWARDS u. v. A., die ja alle auf dem morphologischen Standpunkte standen, in Frage zu stellen, wie engherzig und egoistisch es erscheint, einer schon

---

1) „Was der Freund dem Freunde schrieb, widmen Beide ihrem hochverehrten CARL LUDWIG zur Feier des 25jährigen Lehramts den 15. October 1874.“ HIS ahnte dabei wohl nicht die grausame Selbstironie, die er beging. Dann was bedeutet ein Buch über unsere „Körperform“ für einen „exacten“ Physiologen, der überhaupt die Körperform für völlig bedeutungslos und für gar kein Object wissenschaftlicher Forschung erklärt? Oder sollte nur das beruhigende Gefühl ihn zu dieser Widmung veranlasst haben, dass LUDWIG in der That noch viel unwissender und unerfahrener in der Morphologie ist, als HIS selbst?

nach ihren Resultaten so wohlberechtigten Richtung der Naturforschung den Werth abzusprechen! — Wie eine andere Untersuchung, als eine morphologische, die Aufgabe (die Gesetze des Baues nachzuweisen) ihrer endlichen Lösung zuführen könne, kann gewiss Niemand begreifen. Mag dieselbe auch nicht die Exactheit der physikalischen Untersuchung theilen, mag in ihr die Gefahr eines Irrthums auch immerhin weit grösser sein, als dort — wir können ihrer nicht entbehren, weil sie die einzige ist, die hier zum Ziele führt!“

Wer wagt es solche Worte gegen den „hochverehrten“, hochberühmten CARL LUDWIG zu schleudern? Niemand anders, als RUDOLF LEUCKART, der gegenwärtig an derselben Universität Leipzig die wissenschaftliche Zoologie vertritt, an welcher CARL LUDWIG die einseitigste und beschränkteste Richtung der Physiologie, und WILHELM HIS eine entsprechende „physiologische“ Richtung der Anatomie vertreten. Zwar sind Jahre verflossen, seitdem LEUCKART, durch einen starken Angriff LUDWIG's provocirt, die Rechte der Morphologie so energisch wahrte<sup>1)</sup>. Aber LUDWIG's Verhältniss zur Morphologie, seine Unkenntniss ihrer wichtigsten Thatsachen

---

1) RUDOLF LEUCKART hatte 1848 eine kleine, auch heute noch lesenswerthe Schrift „Ueber die Morphologie der wirbellosen Thiere, ein Beitrag zur Classification und Charakteristik der thierischen Formen“ veröffentlicht. Diese Schrift, die ich persönlich unter den zahlreichen werthvollen Arbeiten LEUCKART's für die bedeutendste und weitestehende halte, wurde von CARL LUDWIG in SCHMIDT's „Jahrbüchern der Medicin“ (1849, Bd. 62, S. 341) in einer Weise kritisirt, die des letzteren einseitigen und beschränkten Standpunkt in charakteristischer Weise blosslegte. LEUCKART antwortete hierauf in einem geharnischten Artikel, betitelt: „Ist die Morphologie denn wirklich so ganz unberechtigt?“ (Zeitschr. für wiss. Zool. 1850, Bd. II, S. 271). Zugleich fügte derselbe einen, in dieser Angelegenheit an ihn gerichteten, trefflichen Brief des würdigen HEINRICH RATHKE bei, der in bescheidenster Form die ganze Leerheit der wissenschaftlichen Annahme und die inneren Widersprüche des Ideen-Ganges von LUDWIG kennzeichnet und zu seiner Entschuldigung nur seine Unwissenheit in der Literatur der Zoologie anführt; seine Unbekanntschaft mit den Wegen und Zielen dieser Wissenschaft, von der ja auch die Physiologie nur ein kleiner Theil ist. Die Entwicklung der Wissenschaft selbst seit jenem Streite hat entschieden, auf welcher Seite das Recht war. Die Morphologie hat sich an Inhalt und Umfang unendlich erweitert; und indem sie sich der Descendenz-Theorie bemächtigte, uns den tiefsten Blick in die Geheimnisse des Lebens erschlossen. Die Physiologie, die sich von letzterer abwendete, ist innerhalb eines engen und beschränkten Forschungsgebietes stehen geblieben (Vergl. Anthropogenie, S. 14, 131). Ich erinnere mich hierbei noch mit Vergnügen eines Gespräches mit JOHANNES MÜLLER, das ich kurze Zeit vor seinem Tode mit ihm hatte, und worin er die bevorstehende Ueberflügelung der Physiologie durch die Morphologie prophetisch vorhersagte.



und seine Geringschätzung ihrer höchsten Ziele sind dieselben geblieben, und offenbaren sich noch heute in seiner gesammten Wirksamkeit. „Unsere Körperform“ von HIS ist nur ein neues Zeugniß dafür!

Nach meiner Auffassung ist die Entwicklungsgeschichte der organischen Körperformen ebenso wie die vergleichende Anatomie eine morphologische Wissenschaft, keine physiologische, wie HIS will. Ich werde darauf noch einmal später zurückkommen. Im Uebrigen erscheint mir bei diesem schroffen Gegensatze unserer beiderseitigen Standpunkte eine weitere Erörterung unserer Differenzen nutzlos, und ich hätte schliesslich nur noch ein Wort der Vertheidigung gegen die schweren Vorwürfe der Unwahrheit und der Fälschung zu sagen, die mir HIS nach dem Vorgange seines Freundes RÜTIMEYER macht. Ich soll diese schwere „Versündigung gegen wissenschaftliche Wahrheit“ in meiner „Natürlichen Schöpfungsgeschichte“ durch zweierlei Acte begangen haben, durch Behauptung von Deductions-Schlüssen und durch Mittheilung schematischer Zeichnungen. Was zunächst die Deductions-Schlüsse betrifft, so weiss ich sehr wohl, dass die sogenannten exacten Physiologen dieselben überhaupt für unstatthaft erklären; obgleich sie dieselben unbewusst in der Wissenschaft wie im Leben tagtäglich anwenden. Wenn HIS die Schriften IMMANUEL KANT's oder auch nur einmal die inductive Logik von STUART MILL gelesen hätte, (was ihn überhaupt vor vielen Fehlern bewahrt haben würde), so würde er auch richtigere Ansichten über den Werth der Inductions- und Deductions-Schlüsse besitzen. Da ihm jedoch das Verständniss für philosophische Verstandes-Operationen überhaupt fehlt, so erscheint auch darüber eine weitere Auseinandersetzung überflüssig. Man lese nur die wunderbaren Erörterungen, die HIS über „Raum und Zeit“, über den Begriff der Entwicklung, über den Begriff der Erklärung u. s. w. giebt.

Als eines der schwersten Verbrechen wirft mir HIS die Abbildung zweier menschlicher Embryonen vor (Anthropogenie, S. 272), „bei welchen eine Allantois (beim Menschen bekanntlich nie in Blasenform sichtbar!) als anschnliches Bläschen nicht allein abgebildet, sondern ausdrücklich beschrieben wird“ (Körperform, S. 170). Ich hatte mir hier folgenden Inductions- und Deductions-Schluss erlaubt: Die Allantois, ein sehr wichtiges, embryonales Organ, ist allen Wirbelthieren der drei höheren Classen, Reptilien, Vögeln und Säugethieren gemeinsam. Beim Menschen und bei allen höheren Säugethieren entwickelt sich aus dieser Allantois die

bedeutungsvolle „Placenta“, wesshalb man diese ganze Gruppe „Placentalien“ nennt. Ueberall, wo man die Entwicklung der Allantois genau verfolgt hat, tritt sie zuerst als eine birnförmige, mit Flüssigkeit gefüllte Blase auf, und die vergleichende Anatomie belehrt uns überdies, dass sie phylogenetisch aus der Harnblase der Amphibien entstanden ist. Einzig und allein beim Menschen war die blasenförmige Anlage der Allantois bisher noch nicht beobachtet, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil die Blasenform hier rasch vorüber geht, und weil überdies menschliche Embryonen aus so früher Zeit der Entwicklung selten untersucht und stets mehr oder minder beschädigt waren. Dass trotzdem auch beim Menschen die erste Anlage der Allantois blasenförmig sein muss, ergibt sich aus der vollständigen Uebereinstimmung, welche seine Placenta mit derjenigen der nächstverwandten Säugethiere, der Affen, besitzt. Hierauf stützte sich meine Darstellung in der Anthropogenie. Erst ein Jahr später wurde die blasenförmige Allantois des Menschen, ganz entsprechend meiner Darstellung, wirklich beobachtet (von Professor KRAUSE in Göttingen) und somit mein Deductions-Schluss nachträglich bestätigt.<sup>1)</sup>

Was zweitens die Mittheilung schematischer (und zum Theil schlechter) Abbildungen in der Natürlichen Schöpfungsgeschichte und der Anthropogenie betrifft, so behalte ich mir eine nähere Erörterung dieser schweren (von meinen Gegnern mit grosser Vorliebe breit getretenen) Versündigung für eine andere Gelegenheit ausdrücklich vor und bemerke hier nur, dass ich für didaktische Zwecke (besonders einem grösseren Publicum gegenüber) einfache schematische Figuren für weit brauchbarer und lehrreicher halte, als möglichst naturgetreue und sorgfältigst ausgeführte Bilder. Denn erstere geben das Wesentliche der durch die Figur zu erläuternden Vorstellungsreihe wieder, und lassen alles Unwesentliche bei Seite, während die letzteren dem Leser die klare (und oft sehr schwere) Unterscheidung des Wichtigen und Unwichtigen im Bilde allein überlassen. Aus den wenigen und einfachen schematischen Figuren, welche BAER in seiner classischen „Entwicklungsgeschichte der Thiere“ gab, hat die Morphologie unendlich mehr Belehrung und Erkenntniss geschöpft, als sie aus allen den zahlreichen und höchst sorgfältig ausgeführten Bildern von HIS und GOETTE zusammengenommen jemals schöpfen wird! Auch finden ja in allen

---

1) Krause, Ueber die Allantois des Menschen. Arch. für Anat. und Physiol. 1875. p. 215, Taf. VI.

Hand- und Lehrbüchern schematische Abbildungen allgemein die ausgedehnteste Anwendung, und wenn es mir Hrs als schwerstes Verbrechen vorwirft, dass meine schematischen Figuren erfunden sind, so gilt dieser Vorwurf für jene alle in ganz gleicher Weise. Alle schematischen Abbildungen sind als solche erfunden; auch diejenigen, welche Hrs bisweilen (wenn auch selten) verwendet. Sie alle versinnlichen eine ideale Abstraction auf Kosten der concreten Thatsachen, die dabei nothwendig mehr oder minder entstellt werden<sup>1)</sup>.

Ich gestehe gern ein, dass ich in dem Gebrauche schematischer Figuren dann und wann zu weit gegangen bin und bedaure auch sehr, dass viele davon (theils durch meine eigene Schuld, theils durch die Schuld des Holzschneiders) recht schlecht ausgefallen sind. Wenn ich darin aber auch noch so sehr gefehlt hätte, so folgt daraus doch nicht das Geringste für die Falschheit der Vorstellungen, die durch jene Abbildungen erläutert werden sollen. Ich bestreite Hrs und meinen übrigen Gegnern entschieden das Recht, jene schlechten Abbildungen zum Angelpunkte ihrer ganzen Polemik zu machen und behaupte, dass dadurch meine allgemeinen Ansichten über „Ziele und Wege der Entwicklungsgeschichte“ nicht im Mindesten berührt werden. Es ist ein kläglich und verächtlicher Kunstgriff, in einer wissenschaftlichen Polemik, in der es sich um die wichtigsten principiellen Gegensätze, ja um das Sein oder Nichtsein der ganzen Naturanschauung handelt, durch solche nebensächliche Schwächen, wie es schlechte Abbildungen sind, den Gegner widerlegen zu wollen und durch deren Darlegung ihn für überwunden zu erklären. Hrs geht in den seitenlangen Erörterungen hierüber so weit, dass er schliesslich mich darauf hin aus dem Kreise „ernsthafter Forscher“ geradezu ausschliesst: „Mögen Andere in Herrn HAECKEL den thätigen und rücksichtslosen Parteiführer verehren, nach meinem Urtheil hat er durch die Art seiner Kampfführung selbst auf das Recht verzichtet, im Kreise ernsthafter Forscher als Ebenbürtiger mitzuzählen (Körperform S. 171).

Dieses vernichtende Urtheil von Hrs ist allerdings für mich

---

1) Dies gilt insbesondere auch von den schematischen Figuren, welche RÜTMEYER auf das Heftigste angegriffen hat. Diese veranschaulichen bildlich eine Thatsache, die schon BAER mit klaren Worten behauptete: nämlich die formale Identität verschiedener Wirbelthier-Embryonen in sehr frühen Entwicklungs-Stadien. Vergl. meine Antwort darauf im Vorwort zur III. Auflage der „Natürlichen Schöpfungsgeschichte“.



fürchterlich! Nun, wenn ich aus dem Kreise ernsthafter Forscher durch diesen Rhadamanthys-Spruch ausgeschlossen bin, dann wird mir wohl Nichts übrig bleiben, als der Uebergang in das Lager der scherzhaften Forscher, und der Versuch, der Naturwissenschaft auf meine Weise mit Humor zu dienen! „Ein Jeder dient ihr auf besondere Weise“! Warum auch nicht? Kann der ernsteste Forscher beim Nachdenken über die tiefsinnigen Theorien von HIS, die ich als Höllenlappen-, Briefcouvert-, Gummischlauch-Theorie u. s. w. bezeichnet habe, ernst bleiben? Oder kann ein kenntnißreicher und urtheilsfähiger Forscher ernst bleiben angesichts des erheiternden Unsinn, der jetzt tagtäglich unter der Firma ernster Wissenschaft zur Widerlegung der Entwicklungs-Theorie auf den Markt gebracht wird? Man lese nur den neuen „Schöpfungsplan“, den uns LOUIS AGASSIZ noch nach seinem Tode in einem kürzlich erschienenen, von GIEBEL übersetzten und eingeführten Buche offenbart hat! Man lese das geistreiche neueste Werk von ADOLF BASTIAN über „Schöpfung oder Entstehung“; oder die halsbrechenden Evolutionen von MICHELIS in seiner heiteren „Haeckelogenie“; oder den gehäuften Unsinn in dem dicken Buche von WIGAND: „Der Darwinismus und die Naturforschung Newtons und Cuviers.“ Welche reiche Quelle der Erheiterung und der vergleichend-psychologischen Gemüths-Ergötzung!

Ich meinestheils gestehe hier offen, dass ich diese und viele ähnliche Erzeugnisse der heutigen Tages-Literatur als dankbare Quellen „ungeheurer Heiterkeit“ benütze. Wozu sollen wir uns auch in diesem irdischen Jammerthale, das ja Noth und Plage genug bietet, noch über all' den Unsinn und die Bornirtheit ärgern, die in der Wissenschaft mit so viel Anmaassung und Eitelkeit sich breit machen? Viel besser und vortheilhafter ist es, diese mit Humor zu ertragen und auf den später stets eintretenden Sieg der Vernunft zu hoffen! Wenn der Dichter sagt: „Ernst ist das Leben, Heiter ist die Kunst“, so behaupte ich, dass das letztere auch für die Wissenschaft theilweise gilt, wenigstens für die Zoologie im heutigen Zustande, sogar mit Inbegriff der „exacten“ Physiologie! Besser ist es fürwahr, mit DEMOKRIT über die Thorheiten der Menschen (und der Professoren insbesondere!) zu lachen, als mit HERAKLIT darüber zu weinen! Ja ich schmeichle mir sogar mit der Hoffnung, selbst WILHELM HIS aus der Reihe der ernsthaften zu derjenigen der scherzhaften Forscher herüber zu ziehen, wenn ich mich jetzt zur näheren Beleuchtung meines zweiten Hauptgegners, ALEXANDER GOETTE wende.

Die Auseinandersetzung mit GOETTE wird uns allerdings zunächst etwas schwieriger werden, als mit HIS. Denn während bei HIS sich ein klares und bestimmtes Ziel überall erkennen lässt, auf das derselbe mit stetiger Beharrlichkeit und consequenter Logik hinarbeitet, während seine Darstellung im Ganzen klar und verständlich, die Gliederung der Aufgabe sorgfältig durchgeführt ist, finden wir bei GOETTE von dem Allen das Gegentheil: als Ziel ein leeres Wort in nebelhafter Verschwommenheit; die Wege zum Ziele widerspruchsvoll, unbestimmt; die Darstellung im höchsten Grade unklar, verworren und zum grossen Theile geradezu unverständlich. HIS hält im Allgemeinen den von mir getheilten Standpunkt des Monismus streng fest; GOETTE hingegen bekennt sich durchweg zum Dualismus und zwar zu einem Dualismus der gröbsten Sorte! Wie wir schon früher zeigten, sind zwar HIS und GOETTE in dem negativen Hauptpunkte einverstanden, dass die Descendenz-Theorie und mit ihr die Phylogenie ganz zu verwerfen sind; aber ihre positiven Ziele und Wege sind völlig verschieden. HIS sucht dieselben im Gebiete der Physiologie, GOETTE hingegen in dem der Morphologie; kündigt doch der Letztere sein grosses Reformwerk geradezu als die neue „Grundlage einer vergleichenden Morphologie der Wirbelthiere“ an. Was es mit dieser „Grundlage“ für eine Bewandtniss hat, werden wir nachher sehen. Zunächst scheint es mir das Zweckmässigste, aus der ungeheuer voluminösen, schön gefärbten, aber schwammigen und geschmacklosen Wassermelone, die uns GOETTE als reife Frucht seines vieljährigen Fleisses zu kosten giebt, die winzigen, schalen und flachen Kerne herauszuschälen, an denen sich die wahre Natur dieses monströsen Treibhausgewächses erkennen lässt.

Als ersten und wichtigsten Angriffspunkt müssen wir zunächst den groben Dualismus hervorheben, in welchem GOETTE's gesamte Naturanschauung befangen ist. Er selbst stellt diese dualistische Weltanschauung der von mir vertretenen monistischen schroff gegenüber, und der wichtigste Theil seiner gegen mich gerichteten Polemik sucht den Monismus zu widerlegen, wie ich ihn in der „Generellen Morphologie“ als Grundlage der naturwissenschaftlichen Weltanschauung hingestellt und besonders zur mechanischen Begründung der organischen Formenwissenschaft verwendet habe. Daher wird von ihm vor Allen zunächst das zweite Buch der Generellen Morphologie bekämpft, und in diesem namentlich das fünfte Capitel: „Organismen und Anorgane“.

Nach GOETTE's Anschauung ist die organische Natur von der

anorganischen grundverschieden. Nur in der letzteren sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Materie die alleinige Ursache der Bewegungen und Formerscheinungen, die wir wahrnehmen. In den organischen Naturkörpern hingegen bilden die physikalischen und chemischen Eigenschaften nur den einen Hauptfactor, der ihre Formerscheinung bedingt; zu diesem kommt noch „von aussen hinzu“ ein zweiter Hauptfactor, der im Gegensatz zu dem ersteren thätig ist, und diesen nennt er das „Formgesetz“.

Mit der Erfindung dieses merkwürdigen „Formgesetzes“ ist GOETTE'S Weisheit erschöpft. Auf dieses Formgesetz wird die gesamte Entwicklung der Organismen zurückgeführt; durch dieses Formgesetz sollen alle Wunder der organischen Natur erklärt werden; dieses Formgesetz soll von jetzt an die Grundlage der Entwicklungsgeschichte bilden. Sehen wir uns daher vor Allem die Natur dieses allmächtigen und allweisen „Formgesetzes“ etwas näher an. GOETTE selbst giebt uns darüber folgende Aufklärung: „Das Formgesetz ist die eigentliche und wesentliche Grundursache der organischen Entwicklung“. (Unke, S. 573.) „Die Individualität ist der physiologische Ausdruck des Formgesetzes“ (S. 575). „Das Formgesetz ist niemals inhärente Eigenschaft des Stoffes“ (S. 899). „Das Formgesetz ist der Inbegriff der rein mechanischen Momente, welche die lebendigen Kräfte der sich lösenden Dottersubstanz zu den einheitlichen Formleistungen der Entwicklung zwingen und dadurch mittelbar in derselben die einzelnen Lebensthätigkeiten erzeugen und zur individuellen Einheit verbinden.“ (! S. 844.) „Das Formgesetz wird mit jedem Verbrauch eines Formtheils durchbrochen“ (S. 848). „Das Wesen der Entwicklung besteht in der vollständigen, aber ganz allmählichen Einführung eines neuen, von aussen bedingten Momentes, eben des Formgesetzes, in die Existenz gewisser Naturkörper.“ (S. 604.) Die vorstehenden, wörtlich angeführten Sätze sind nur eine kleine Blumenlese aus den mystischen Offenbarungen, die uns der grosse Erfinder des „Formgesetzes“ über dessen Natur spendet. Aber sie genügen, (zumal GOETTE selbst sie durch gesperrte Schrift als Hauptsätze hervorhebt) unsere ketzerischen Zweifel an der Neuheit, wie an der Unfehlbarkeit dieses neuen Dogma zu begründen. Eines geht nämlich aus obigen Sätzen zunächst klar und unzweifelhaft hervor: Goettes Formgesetz ist Nichts Anders, als das alte und längst aufgegebenene Dogma der Lebenskraft.



Allerdings behauptet GOETTE ausdrücklich, dass in seinem Formgesetze „kein irgendwie ausserempirischer, etwa teleologischer Eingriff in die natürlichen, d. h. naturnothwendigen Wirkungen des Dotterstoffes enthalten sei“ (S. 572). Ja, mit unglaublicher Naivetät polemisiert er selbst gegen die Lebenskraft und nennt sie eine „krasse Negation jeder Empirie“. Und doch brauchen wir in der That nur in seiner eigenen Darstellung der Lebenskraft statt deren das Wort „Formgesetz“ zu stellen, um dessen eigenstes Wesen zu kennzeichnen<sup>1)</sup>. Halten wir vor Allem daran fest, dass das Formgesetz ein immaterielles Princip ist, „niemals inhärente Eigenschaft des Stoffes“; und heben wir zweitens hervor, dass dieses immaterielle Princip als ein neues, von aussen bedingtes Moment in die Existenz des nicht lebenden Organismus eingeführt wird. Man kann kaum deutlicher das metaphysische Princip bezeichnen, welches früher als „Lebenskraft“ in der Naturwissenschaft eine so mächtige Rolle spielte, und welches in der dualistischen Vorstellung des täglichen Lebens als „Seele“ den Körper belebt. In der That brauchen wir bloss statt „Formgesetz“ das Wort „Seele“ zu setzen, um jedem Laien begreiflich zu machen, was GOETTE unter ersterem versteht.

Dadurch, dass GOETTE sich gegen das berüchtigte Wort „Le-

---

1) Den Gegensatz der dualistischen und monistischen Naturanschauung, zwischen welchen GOETTE — obgleich Dualist vom reinsten Wasser — mitten inne zu stehen meint, bezeichnet er selbst mit folgenden Worten: „Noch immer machen sich bei der Betrachtung des Lebens und bei der Untersuchung seiner Ursachen und Bedingungen zwei entgegengesetzte Auffassungen unter den Naturforschern geltend. Die ältere hält daran fest, dass für die Entstehung und Erhaltung des Lebens die blossen Stoffe und ihre Kräfte nicht genügen und dass dazu noch ein besonderes Moment hinzukomme. Dieses Moment bezeichnete man früher als Lebenskraft und stand nicht an, derselben nicht nur ein nicht empirisches, ausser-natürliches Wesen zuzuschreiben, sondern sie auch in derselben Weise in den natürlichen empirisch-fassbaren Verlauf der Erscheinungen eingreifen zu lassen. Nachdem die Unhaltbarkeit dieser krassen Negation jeder Empirie erkannt war, suchte man das Princip in der Weise zu wahren, dass man im gesetzlichen Zusammenhange der Erscheinungen ein auf deren Substrat nicht zurückführbares Moment, den „Zweck“ anzuerkennen fortfuhr. Der gediegenste Fürsprecher dieser Lehre, BAER, hat jüngst dafür den Ausdruck „Zielstrebigkeit“ vorgeschlagen. Gegen die Annahme einer unnatürlichen Lebenskraft oder des Endzweckes überhaupt entwickelte sich mit der Lebhaftigkeit eines Extrems die Lehre, dass die Lebenserscheinungen gerade ebenso wie die Vorgänge in der anorganischen Natur lediglich aus den besonderen Stoffen und ihren Eigenschaften zu erklären seien. Der hervorragendste Kämpfer dieser Richtung in unsrer Zeit und Wissenschaft ist HAECKEL. Aus meinen bisherigen Erörterungen wird wohl bereits erhellen, dass ich keiner von den beiden genannten Auffassungen beistimme“ (Unkc, S. 575).

benskraft“ sträubt und deren Identität mit seinem Formgesetz einfach leugnet, vermag er diese unzweifelhafte Identität nicht aufzuheben. Denn zwischen Einheit und Zweiheit, zwischen Monismus und Dualismus, zwischen materiellen und immateriellen Principien giebt es kein Drittes. Freilich erklärt er an der unten angeführten Stelle, in welcher er meinen Monismus der (angeblichen) Teleologie BAER's gegenüber stellt, dass er keiner von beiden „extremen“ Auffassungen beistimme, sondern in der Mitte zwischen beiden eine höhere neutrale Ansicht vertrete. Was diese aber will und soll, wird nirgends klar gesagt, und sobald er sich auf philosophische Erörterungen darüber einlässt, wird uns immer wieder nur das inhaltlere Formgesetz als letzter Grund des organischen Lebens vorgeführt. Dieses Formgesetz ist und bleibt aber ein rein teleologisches, unfassbares, immaterielles Princip, im Wesentlichen völlig gleich der „Lebenskraft“.

Um uns hiervon klar zu überzeugen, brauchen wir bloss noch näher auf die Vorstellungen einzugehen, welche sich GOETTE vom Leben und der Entwicklung macht. Zunächst sind hier folgende charakteristische Sätze hervorzuheben: „Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Protoplasma stellen bloss die eine Hälfte der Lebensursachen dar, welche ohne die andere, nämlich das durch die Entwicklung erworbene Formgesetz, nicht zum Leben, sondern gerade zur Auflösung des etwa schon bestandenen Lebens führt. Unter „Leben“ kann man daher füglich nicht bloss den einen der beiderlei Ursachen-Complexen, sondern nur die Gesamtheit ihrer gemeinsamen Leistungen verstehen.“ (Unke, S. 846.) „Die morphologische und physiologische Entwicklung der Thiere setzt wohl einen bestimmten und besonderen Stoff, den protoplasmatischen Dotter, nothwendig voraus; ist aber durchaus nicht eine blosser Folge seiner materiellen Zusammensetzung und der davon abhängigen Wechselwirkung mit dem umgebenden Medium; sondern die daraus hervorgehenden Elementar-Actionen werden nur durch das von aussen bedingte Formgesetz zu den Leistungen jener Entwicklung und des Lebens befähigt.“ (Unke, S. 583.) „Die Entwicklung ist die nothwendige Entstehungsform des Lebens und kann anderseits nur an einem nicht lebenden, mit Spannkraften erfüllten Substrat beginnen.“ (! Unke, S. 843.) Zunächst geht aus diesen und ähnlichen Sätzen GOETTE's hervor, dass die Entwicklung überhaupt nur eine Eigenschaft der Organismen ist, und dass die anorganischen Naturkörper durchaus keiner Entwicklung unter-

worfen sind. Unzweideutig formulirt er diese merkwürdige, speciell gegen das fünfte Capitel der Generellen Morphologie gerichtete Behauptung in folgendem (durch gesperrte Schrift hervorgehobenem) Satze: „In der Entwicklung liegt das Wesen der organischen Morphologie (sic!) und des Lebens überhaupt; die Entwicklung scheidet die Organismen von den Anorganen.“ (Unke, S. 588.) Also die Krystalle, die Gesteine, die Gebirge, die Planeten entwickeln sich nicht? Also das Wachsthum, welches die Entwicklung der Krystalle, wie die Entwicklung der Organismen als wesentlichste Function einleitet und begleitet, ist keine Entwicklung? Fürwahr, dieser geistreiche Satz verdient die volle Beachtung sowohl aller Philosophen, als aller Naturforscher! Vor Allen sind gewiss KANT, LAPLACE und alle übrigen Philosophen zu bedauern, die sich mit dem unnützen Gedanken abplagten, dass die Gesamtheit der Dinge nicht fertig geschaffen, sondern durch Entwicklung entstanden sei und die eine gesetzliche Entwicklung für die ganze Natur annahmen. Aber auch die Geologen, welche die Entwicklung der Erde, die Mineralogen, welche die Entwicklung der Gesteine und der darin enthaltenen Krystalle untersuchten, haben sich vergebliche Mühe gemacht! Alle diese „todten“ anorganischen Naturkörper sind nach GOETTE nicht entwickelt!

Der Leser wird aus jenen merkwürdigen Erklärungen GOETTE's nunmehr zunächst den Schluss ziehen, dass die beiden Begriffe Leben und Entwicklung in seiner Anschauung sich decken, und dass organisches Leben ohne Entwicklung nicht gedacht werden könne, und umgekehrt. Aber weit gefehlt! Denn später überrascht uns GOETTE durch folgende, noch merkwürdigeren Aussprüche: „Nach meiner Ansicht macht ein vollkommenes Leben die Entwicklung unmöglich, sowie eine solche und folglich ein Formgesetz im ersten Anfange der individuellen Existenz unbedingt nöthig sind, um das Leben in seiner individuellen Einheit zu erzeugen.“ (Unke, S. 590.) „Die Entstehung des Lebens ist nothwendig an eine gewisse Entwicklung seines Substrates, also an das dieselbe beherrschende Formgesetz gebunden.“ (S. 574.) „Die Entwicklungsfähigkeit des reifen Eies schliesst ein wirkliches Leben desselben aus (sic!)<sup>1)</sup>. Bei der Befruchtung „bringen die Samen-Elemente die

1) Dass das Ei todt sein muss, um sich entwickeln zu können, gehört jedenfalls zu den merkwürdigsten Entdeckungen GOETTE's; gewiss wird diese allein für sich hinreichen, eine vollständige Reform der Entwicklungsgeschichte herbeizuführen!



gleichsam ruhende Entwicklungsfähigkeit des Eies zur Thätigkeit, ohne die Zusammensetzung der Dotterkugel irgendwie zu verändern“ (sic! S. 49). „Das Ei kann unmöglich einen besonderen Zustand des fortdauernden individuellen Lebens darstellen, weil alsdann die durch das Ei ausgeführte Fortpflanzung mit der einfachen Theilung zusammenfiel und alle daraus gezogenen Consequenzen mit sich brächte, welche eben mit der Descendenz-Theorie (!) in Widerspruch stehen“<sup>1)</sup>. (S. 848). „Die Theilung des lebenden Thieres ist eine Lebenserscheinung, diejenige des Eies ein nicht lebendiger Entwicklungsvorgang!“ (sic!! Unke, S. 847).

Ich denke, der Leser wird an diesen wenigen Proben GOETTEScher Naturphilosophie genug haben! Sollte er noch weiteren Appetit verspüren, so findet er eine reiche Fülle in den weitschweifigen, speciell gegen mich gerichteten „Schlussbetrachtungen“ (S. 841—904); sowie in den wunderbaren allgemeinen Betrachtungen, welche mitten in die „Segmente des Rumpfes“ hineingeschnitten sind (S. 550—605), und in denen ich die Ehre geniesse, neben und mit CARL ERNST BAER, ROBERT REMAK, MAX SCHULTZE u. A. wegen mangelnden Verständnisses der Entwicklungsgeschichte gründlich verarbeitet zu werden. Auch die beiden ersten Abschnitte, in denen GOETTE zeigt, dass das Ei todt sein muss, um sich entwickeln zu können, sind recht lehrreich, letztere besonders desshalb, weil damit die Continuität des Lebens absolut gelegnet wird, trotz der gelegentlich zu Hülfe gerufenen Descendenz-Theorie!

Welcher bodenlose Unsinn, welche unbegreiflichen Widersprüche in den angeführten und vielen ähnlichen Sätzen angehäuft sind, brauche ich wohl kaum ausdrücklich hervorzuheben. Erst versichert uns GOETTE, dass „in der Entwicklung das Wesen des Lebens überhaupt liegt“ und dass „die Entwicklung die nothwendige Entstehungsform des Lebens“ ist; darauf erfahren wir, dass „ein vollkommenes Leben die Entwicklung unmöglich macht“; und endlich werden wir durch die Entdeckung überrascht, dass „die Entwicklungsfähigkeit des reifen Eies ein wirkliches Leben ausschliesst“; ja, dass die Eifurchung „ein nicht lebendiger Entwicklungsvorgang“ ist!! Verstehe Das, wer's kann! Mir stehen die Haare zu Berge, und ich kann nur ausrufen: „Erkläre mir, Graf Oerindur, diesen Zwiespalt der Natur!“

1) Man lese diesen Satz dreimal aufmerksam und versuche dann, den darin niedergelegten vollkommenen Unsinn sich auf irgend eine Art klar zu machen! Was die Descendenz-Theorie hier plötzlich thun soll, weiss der Himmel!

Nach dieser erstaunlichen allgemeinen Erörterung über Leben, Organisation, Entwicklung und Formgesetz werden wir uns nicht wundern, dass GOETTE auch die Zellentheorie in ihren wichtigsten und einflussreichsten Theilen vollständig verwirft und sie durch das geheimnissvolle „Formgesetz“ glücklich ersetzt. Bekanntlich gipfelt die Zellentheorie, wie sie SCHLEIDEN und SCHWANN zu einem der stärksten Grundpfeiler der gesamten Biologie erhoben, und wie sie später namentlich durch VIRCHOW, KÖLLIKER, LEYDIG, REMAK, BRÜCKE und MAX SCHULTZE ausgebaut wurde, in der fundamentalen Vorstellung, dass jede Zelle ein „Elementar-Organismus“ (BRÜCKE) oder ein „Lebensheerd“ (VIRCHOW) ist; ein „Individuum erster Ordnung“, aus dem die vielzelligen „Individuen zweiter und höherer Ordnung“ nach den Gesetzen der Vermehrung, Aggregation und Arbeitstheilung secundär entstanden sind (Generelle Morphologie, III. Buch, Tectologie). Nur dadurch, dass wir jeden höheren, vielzelligen Organismus als einen „Zellenstaat“, als einen organisirten Verband von zahlreichen, innig verbundenen und vielfach differenzirten „Elementar-Organismen“ erkennen, lernen wir die höchst complicirten Form- und Lebenserscheinungen desselben verstehen. In der gesamten Biologie der Gegenwart, in der Zoologie wie in der Botanik, in der Morphologie wie in der Physiologie, hat dieser tectologische Grundgedanke der Zellentheorie so allgemeinen Eingang gefunden, dass ich darüber wohl kein Wort weiter zu verlieren brauche.

Aber O Weh! Die gesamte Biologie hat sich auch hier wieder auf einem argen Holzwege befunden! Denn der grosse Reformator derselben, ALEXANDER GOETTE, belehrt uns (mit gesperrter Schrift!): „Die Zellen als Gewebstheile sind keine Organismen, keine organischen Individua“! (S. 598). „Diese Zellen können als wirkliche Organismen (Elementar-Organismen) nicht angesprochen werden, da ihnen ein selbstständiges Formgesetz, eine vollkommene Individualität fehlt“ (sic! S. 598). Auch das wichtige Problem der organischen Individualität, mit dem ich mich (gleich vielen Anderen) ganz vergeblich abgequält habe (— vergl. die Generelle Tectologie —) erhält bei dieser Gelegenheit durch GOETTE seine endgültige Lösung, durch folgenden Zauberspruch: „Die Individualität eines Organismus ist nur ein besonderer Ausdruck seines Entwicklungszieles, entwickelt sich also während seiner Entstehung ebenfalls allmählich und parallel der Gliederung des Form-

gesetzes“ (S. 597). „Die Individualität ist der physiologische Ausdruck des Formgesetzes“ (S. 575; Hört! Hört!)<sup>1)</sup>.

Arme, bedauernswerthe Histologie! Auch Du musst nun Deinen Riesenbau von vorn anfangen! Denn es fehlt Dir ja die erste und wichtigste Grundlage der Erkenntniss, GOETTE's „Formgesetz“! VIRCHOW kann seine „Cellular-Pathologie“ nur getrost in den Papierkorb werfen und auf der neuen Basis des Formgesetzes eine andere versuchen! Dass demnach auch MAX SCHULTZE's Protoplasma-Theorie, die ich mit vielen Anderen für die wichtigste und einflussreichste Reform der Zellentheorie hielt, zu den Todten geworfen wird, erscheint nach dem Vorhergegangenen nur selbstverständlich (S. 592). Das Protoplasma ist für die gesamte Entwicklung, und namentlich für die Formbildung der Zellen, ohne alle Bedeutung, bloss ein indifferentes Substrat. Die von mir behauptete „formbildende Function des Protoplasma“ existirt nicht! (S. 589). Wir müssen also auch in der Histologie unsere bisherigen Erkenntnisse verlassen und ganz ab ovo anfangen!

Ab ovo? Nein, bewahre! Die jetzt allgemein zur Geltung gelangte Ansicht, dass das Ei eine Zelle sei und demnach für die Histogenie den natürlichen Ausgangspunkt abgebe, ist grundfalsch! Denn nach GOETTE ist das Ei überhaupt keine Zelle!! Mit gesperrter Schrift verkündet derselbe folgenden Grundsatz: „Das befruchtungsfähige Ei ist weder im Ganzen, noch zum Theil, weder nach der Entstehung, noch nach der fertigen Erscheinung eine Zelle, sondern bloss eine wesentlich homogene, in eine äusserlich angebildete Hülle eingeschlossene organische Masse“!! (Unke, S. 35). Hiernach werden wir zunächst auf den Gedanken kommen, dass das Ei der Thiere am meisten Aehnlichkeit mit einem Knallbonbon hat. Denn auch das Letztere ist „eine wesentlich homogene, in eine äusserlich angebildete Hülle eingeschlossene organische Masse!“<sup>2)</sup>.

1) Wahrscheinlich sind demnach auch die Krystalle keine Individuen, wie man bisher allgemein annahm. Denn wie uns GOETTE belehrt, entwickeln sich die Krystalle nicht! Natürlich, denn sie haben ja kein „Formgesetz“!

2) Wer noch Näheres über „die organische, aber in keinem Theile organisirte Masse“ des thierischen Eies zu erfahren wünscht, erhält darüber folgende Auskunft: „So kann ich denn die Betrachtung des reifen Eies mit dem Ergebnisse schliessen, dass alle seine Veränderungen im Eierstocke und Eileiter nur die unmittelbare Fortsetzung und den Abschluss jenes schon im ersten Anfange der Eibildung eingeleiteten Processes bilden, dessen Bedeutung in der Zerstörung der Zellenreste innerhalb des Ovarial-Follikels und in der Herstellung eines Keimes beruht, welcher aus einer gleichartigen und in keinem Theile organisirten Masse besteht!“ (sic! Unke, S. 26).



Wir wissen also nunmehr durch GOETTE, dass das reife entwicklungsfähige Ei eine todte organische Masse ist, dass durch die Befruchtung die Zusammensetzung der todten Dotterkugel in keiner Weise verändert wird und dass auch die darauf folgende Eifurchung ein nicht lebendiger Entwicklungsvorgang ist (während doch in der Entwicklung allein nach GOETTE das Wesen des Lebens liegt!). Wir werden nunmehr äusserst gespannt darauf werden, wann, wie und wo denn nun eigentlich das Formgesetz, diese „eigentliche und wesentliche Grundursache der organischen Entwicklung“, in die todte, aber sich trotzdem entwickelnde Masse des befruchteten Eies hineinkömmt. Leider hat es GOETTE unterlassen, über diesen Cardinalpunkt der Entwicklungsgeschichte uns aufzuklären; zwar giebt er an, dass an dem befruchteten Ei nach der Auflösung des Keimbläschens ein neuer „Dotterkern“ entsteht und dass „in seinem Inneren sich ein zartes rundes Körperchen bildet — der erste Lebenskeim, welcher die weitere Entwicklung des Eies hervorruft“<sup>1)</sup> (S. 51). Wie aber dieser materielle „Lebenskeim“ mit dem immateriellen „Formgesetz“ zusammenhängt, darüber erfahren wir leider gar Nichts, und es bleibt uns daher Nichts weiter übrig, als die Annahme, dass das Formgesetz in das todte, aber trotzdem sich theilende Ei ebenso „von aussen“ hineinführt, wie der böse Geist des Evangeliums in die Heerde Säue!

Nun bitte ich einerseits die fundamentale Bedeutung zu erwägen, welche gerade die Lehre vom Ei, von der Befruchtung, von der Eifurchung und von den daran sich anknüpfenden frühesten Entwicklungs-Vorgängen anerkanntermaassen für die gesamte Entwicklungsgeschichte besitzt. Andererseits bitte ich nochmals aufmerksam über die vorstehend angeführten Sätze GOETTE's nachzudenken, welche für die letztere eine ganz neue Basis legen wollen. Ich bin überzeugt, dass schon hieraus jeder urtheilsfähige Leser sich eine richtige Vorstellung von dem wahren Werthe des grossen GOETTE'schen Reformwerkes bilden wird. Wenn schon die ersten, wichtigsten und einfachsten Probleme der Entwicklungsgeschichte so überaus verworren und unklar, zusammenhangslos und widerspruchsvoll behandelt werden, was soll man dann von der weiteren Verfolgung derselben erwarten? Was soll man von

---

1) Was GOETTE hier „Dotterkern“ nennt, ist Nichts anderes, als der Nucleus der Cytula, der ersten Furchungszelle“ (oder sogenannten „ersten Furchungskugel“) und der mystische „Lebenskeim“ ist der Nucleolus derselben. (Vergl. meinen Aufsatz über „Gastrula und Eifurchung“.)

der complicirten Entwicklungsgeschichte der Gewebe, Organe und Systeme hoffen, wo Schritt für Schritt die Aufgabe schwieriger und verwickelter wird, wo die Complicationen in Stoff und Form sich häufen und vor Allen ein klares Ziel und ein zusammenhängender Weg erfordert wird? In der That können wir uns denn auch in jedem einzelnen Capitel, bei der speciellen Entwicklungsgeschichte jedes einzelnen Organes der Unke, davon überzeugen, wie wenig GOETTE der grossen, von ihm übernommenen Aufgabe gewachsen ist, und wie dieselben beispieldosen Widersprüche, Unklarheiten und Missverständnisse, die wir im generellen Theile des Werkes finden, auch im speciellen überall massenhaft wiederkehren; und zwar in erhöhtem Maasse!

Wie GOETTE die entgegengesetzten Anschauungen anderer Forscher versteht, wiedergibt und bekämpft, das hat GEGENBAUR in seiner treffenden Kritik bereits eingehend gezeigt. Ich will hier aus der Fülle gegen mich gerichteter Sätze nur folgende Beispiele anführen. Nachdem er gesagt hat, dass „jeder Organismus ein beständiges Formgesetz in nothwendig ununterbrochenem Wechsel der Erscheinungen offenbart“<sup>1)</sup>, fährt er fort: „Der Grundirrtum HAECKEL's besteht darin, dass er die Morphologie der Organismen ebenso wie diejenige der Anorgane auf eine unveränderliche äussere Form-Erscheinung bezieht.“ (Unke, S. 587.) Wo in aller Welt habe ich jemals solchen Unsinn gesagt? Wo habe ich jemals die Unveränderlichkeit einer organischen Form behauptet? Ist nicht mein ganzes Streben und Wirken seit mehr als zehn Jahren darauf gerichtet, die Veränderlichkeit aller organischen Formen im gesetzlichen Flusse der Entwicklung darzuthun? Oder wo habe ich gar die Morphologie irgend eines Organismus auf eine „unveränderliche äussere Form-Erscheinung“ bezogen? Wo nimmt GOETTE das Recht her, mir solchen Unsinn in die Schuhe zu schieben? Es kommt aber noch besser! Bei den unglaublich confusen allgemeinen Erörterungen über das unfassbare Formgesetz im Gegensatz zum Descendenz-Princip werde ich mit folgender Ueberraschung bedacht: „Wer die ersten Organismen geschaffen oder überhaupt mit einem Schlage fertig aus anorganischen Elementen entstehen lässt, wie HAECKEL, der kann eine Antwort auf die Frage nach dem

---

1) Wie stimmt dieser merkwürdige Satz zu der anderen, uns von GOETTE gespendeten Offenbarung, dass das „Formgesetz mit jedem Verbräuche eines Formtheils durchbrochen werde?“

ersten Formgesetz natürlich nicht erhalten.“ (Unke, S. 899). Ich frage: Wo habe ich jemals eine „Erschaffung der ersten Organismen“ behauptet? Hat nicht das ganze sechste Capitel der „Generellen Morphologie“ die Aufgabe, den übernatürlichen Begriff der „Schöpfung“ aus der Wissenschaft zu verbannen und durch den natürlichen Begriff der „Entwicklung“ zu ersetzen? Oder wo habe ich jemals „die ersten Organismen mit einem Schlage fertig aus anorganischen Elementen entstehen lassen? Die Begriffe der chemischen Verbindung und des chemischen Elementes scheinen für GOETTE gleichbedeutend zu sein! Bei den sonstigen Proben, die er von seiner allgemeinen naturwissenschaftlichen Bildung giebt, dürfen wir uns allerdings nicht wundern, wenn er Protoplasma für ein Element und Kohlenstoff für eine Verbindung erklärt!

Doch ich verlasse diese widerwärtigen Erörterungen, zu denen ich durch das unverantwortlich verkehrte und oberflächliche Verfahren GOETTE's gezwungen bin<sup>1)</sup>, und wende mich schliesslich zu der Frage: Wie erfüllt der Embryograph der Unke den grossartigen, auf dem Titel seines Werkes angekündigten Anspruch, mit der Ontogenie dieses einzigen Amphibiums uns die „Grundlage einer vergleichenden Morphologie der Wirbelthiere“ zu geben? Da ist denn zunächst die eigenthümliche Vorstellung zu beleuchten, die der Verfasser vom Begriffe und der Aufgabe der organischen Morphologie selbst besitzt. Bekanntlich hat sich die Aufgabe dieser Wissenschaft in den letzten Decennien immer mehr dahin erweitert, die Erkenntniss der gesamten (inneren und äusseren) Formverhältnisse der Organismen zu erstreben, im Gegensatze zur Physiologie, welche deren Lebenserscheinungen verfolgt<sup>2)</sup>. Die Morphologie selbst aber zerfällt in zwei gleich wichtige und gleich berechtigte Hauptzweige: Die Anatomie als die Wissenschaft von den entwickelten und die Entwicklungsgeschichte als die Wissenschaft von den entstehenden Formen. Für erstere habe ich die allgemeinen Principien im ersten, für letztere im zweiten Bande der „Generellen Morphologie“ festzustellen versucht. Dass beide Hauptzweige gleich wichtig und gleich berechtigt sind, davon sind heutzutage die urtheilsfähigen Morphologen allgemein überzeugt; und seitdem die Descendenz-

1) Weitere bemerkenswerthe Beispiele hat GEGENBAUR in seiner Kritik des Unkenbuches gründlich erörtert.

2) Ueber „Begriff und Aufgabe der Morphologie der Organismen“ vergl. das erste Capitel meiner Generellen Morphologie.



Theorie eine überraschende Lichtfülle auf das Gesamtgebiet der Formwissenschaft gegossen und in der Vererbung und Anpassung uns die wahren Ursachen der Formbildungen enthüllt hat, ist jene Ueberzeugung erst recht allgemein und lebendig geworden. Denn das nunmehr klar hingestellte Endziel einer wissenschaftlichen Phylogenie ist nur durch das innigste Zusammenwirken und die beständige Ergänzung der vergleichenden Anatomie und Ontogenie zu erreichen. Weder der eine noch der andere Hauptzweig ist dazu für sich allein ausreichend. Wo der eine uns keine Auskunft giebt, da tritt sehr oft der andere ergänzend ein, und wo die Materialien des einen fehlen, da werden sie häufig durch diejenigen des anderen glücklich ersetzt. So erhalten wir z. B. über die Phylogenie des Schädels, der Gliedmaassen der Wirbelthiere, der Thyreoidea u. s. w. durch die Ontogenie gar keine genügende Auskunft, während uns die vergleichende Anatomie diese vollständig liefert. Andererseits belehrt uns die letztere z. B. über die Phylogenie des Darmcanals, der Darmdrüsen u. s. w. nur unvollkommen, während die Ontogenie uns darüber sehr wichtige Aufschlüsse ertheilt.

Wie aus der Geschichte unserer Wissenschaft bekannt ist, hat sich naturgemäss von jenen beiden Hauptzweigen die Anatomie viel früher entwickelt und ist bis jetzt zu viel umfassenderen Resultaten gelangt, als die Entwicklungsgeschichte. Die Anatomie des Menschen, als die älteste und wichtigste Grundlage der organischen Morphologie, ist durch das Bedürfniss der practischen Medicin schon vor mehr als zwei Jahrtausenden in das Dasein gerufen worden, wenn sie auch erst seit drei Jahrhunderten sich zu einem äusserst reichhaltigen Wissenszweige gestaltet hat. Die ersten rohen Anfänge der Entwicklungsgeschichte hingegen reichen (wenn wir von Aristoteles absehen) kaum über zwei Jahrhunderte hinauf und noch ist kein halbes Jahrhundert verflossen, seitdem sie durch CARL ERNST BAER zu allgemeiner Anerkennung gelangt und in kurzer Zeit zu glänzender Blüthe emporgewachsen ist. Aber auch noch heute, auch nach den reichen Früchten, welche die Entwicklungsgeschichte in den letzten Decennien gereift hat, beruht der bei weitem grösste und sicherste Theil unseres morphologischen Wissens nicht auf der letzteren, sondern auf der vergleichenden Anatomie.

Wie verhält sich nun GOETTE, der uns eine neue Grundlage für die Morphologie liefern will, zu jenen beiden Hauptzweigen derselben? Er verwirft den einen ganz und lässt den anderen ausschliesslich gelten! „Die individuelle Entwicklungsgeschichte der

Organismen begründet und erklärt allein die gesammte Morphologie derselben“ (Unke, S. 904). Das ist der Schlusssatz seiner Resultate, mit welchem die vergleichende Anatomie von jeder Theilnahme an der wissenschaftlichen Morphologie ausgeschlossen wird. Ueberall wird gegen die letztere polemisiert, und ihr jede entscheidende Competenz bestritten. Freilich sind zahlreiche vergleichend-anatomische Betrachtungen in die rein embryographischen Darstellungen (die den bei weitem grössten Theil des Werkes bilden) eingestreut. Aber wo die vergleichend-anatomischen und die ontogenetischen Erscheinungen sich nicht decken, da wird stets auf die letzteren, als die einzig entscheidenden, das Hauptgewicht gelegt, und die ersteren werden entweder ignorirt oder für werthlos erklärt. Wer allerdings allein aus GOETTE's vergleichend-anatomischen Betrachtungen sich einen Begriff vom Wesen, von der Aufgabe und den Leistungen der vergleichenden Anatomie bilden wollte, der würde wohl bald zu der Ueberzeugung gelangen, dass diese Wissenschaft keinen Werth besitzt!

Nach den Ursachen dieser exklusiven Einseitigkeit brauchen wir freilich nicht lange zu suchen! Der überall vortretende Mangel an Kenntnissen in der vergleichenden Anatomie (den GOETTE übrigens auch mit HIS, METSCHNIKOFF und vielen anderen Embryographen der Gegenwart theilt), erklärt uns hinlänglich die Abneigung, die er allenthalben gegen diese Wissenschaft bezeigt und die Verachtung, mit der er sie in die Ecke stellt. Wie unwissend der Unkenforscher auf diesem ausgedehnten Gebiete ist, wie unbekannt mit vielen wichtigen anatomischen Thatsachen, und mit der dieselbe behandelnden Literatur, wie unfähig zur thatsächlichen Begründung seiner Aufstellungen und zu einer logischen Vergleichung und Schlussbildung, das hat bereits GEGENBAUR in seiner trefflichen Kritik der „Unke“ an mehreren schlagenden Beispielen nachgewiesen.<sup>1)</sup> Ich füge als sehr bezeichnendes Curiosum nur noch hinzu, dass GEORGE CUVIER, der bekanntlich die erste feste „Grundlage einer vergleichenden Morphologie der Wirbelthiere“ legte, und RICHARD OWEN, der so werthvolle Beiträge dazu lieferte, in dem ganzen grossen Werk von GOETTE nicht ein einziges Mal nur erwähnt werden! In dem langen, 170 Nummern umfassenden Literatur-Verzeichnisse (in welchem viele ganz unbedeutende und armselige

---

1) CARL GEGENBAUR, Einige Bemerkungen zu GOETTE's Entwicklungsgeschichte der Unke, als Grundlage einer vergleichenden Morphologie der Wirbelthiere. Morpholog. Jahrb. 1875. Bd. I, S. 299—345.

Autoren, (wie z. B. DÖNITZ, METSCHNIKOFF, SCHNEIDER u. A.) erwähnt werden, fehlen unter Anderen die Namen von CUVIER und OWEN vollständig!<sup>1)</sup>

Wenn nun auch der sehr fühlbare Mangel an Kenntniss und an Verständniss der vergleichenden Anatomie hinreichend die auffallende Scheu erklärt, mit welcher GOETTE sich diesen unheimlichen Gast vom Leibe zu halten sucht, so ist damit doch noch lange nicht die radicale Einseitigkeit gerechtfertigt, mit der er dieselbe principiell von der Morphologie ausschliesst. Die einfachste Ueberlegung über den natürlichen Gang dieser Wissenschaft und über seinen eigenen Studiengang hätte GOETTE darüber belehren können, dass die Ontogenie selbst auf den Schultern der Anatomie steht und dass die Kenntniss der letzteren nothwendig derjenigen der ersteren vorausgehen muss. Man versuche doch, einen Anfänger, der noch keine gründlichen Kenntnisse in der Anatomie hat, in die Entwicklungsgeschichte einzuführen. Unmöglich kann er Ziele und Wege der letzteren verstehen! Und ist nicht jeder Forscher im Gebiete der Entwicklungsgeschichte gezwungen gewesen, sich zunächst über den anatomischen Bau des entwickelten Organismus gründlich zu orientiren, ehe er dessen Entwicklungsgeschichte in Angriff nehmen konnte? Wie kann man den richtigen Weg zu einem Ziele einschlagen, wenn man dasselbe überhaupt nicht kennt? Sehr zu beherzigen sind in dieser Beziehung die folgenden Sätze des würdigen ALEXANDER BRAUN, eines der ersten Morphologen unter den lebenden Botanikern: „Die morphologische Vergleichung der vollendeten Zustände muss naturgemäss der Erforschung der frühesten Zustände vorausgehen. Nur dadurch erhält die Erforschung der Entwicklungsgeschichte eine bestimmte Orientirung; es wird ihr gleichsam das vorausschauende Auge gegeben, durch welches sie jeden Schritt des Bildungsganges in Beziehung setzen kann zu dem letzten, der erreicht werden soll. Die unvorbereitete Handhabung der Entwicklungsgeschichte tappt allzuleicht im Blinden und führt nicht selten zu den kläglichsten Resultaten, welche weit hinter dem zurückbleiben, was schon vor aller entwicklungsgeschichtlichen Untersuchung unzweifelhaft festgestellt werden konnte. Gewiss mit vollem Rechte bezeichnet SCHLEIDEN die Entwicklungsgeschichte

---

1) GEGENBAUR (l. c. p. 310) macht in dieser Beziehung folgende Bemerkung: „GOETTE scheint von früheren Arbeiten in einer Art Umgang zu nehmen, die auf einen gänzlichen Mangel an Beziehungen zur älteren Literatur schliessen lassen könnte.“



als die hauptsächlichste Grundlage der Morphologie; aber es ist dabei nicht zu vergessen, dass die Entwicklungsgeschichte alle Stadien der Entwicklung umfasst und dass in einer lebendigen Entwicklung nicht bloss der Anfang die nachfolgenden Schritte, sondern auch umgekehrt das Ziel die vorausgehenden beleuchtet.“<sup>1)</sup>

Diese goldenen Worte von ALEXANDER BRAUN sollte jeder Arbeiter im Gebiete der Morphologie beständig im Sinne behalten. Sie verdienen doppelte Beachtung im Munde eines Botanikers, weil die „vergleichende Anatomie“ der Pflanzen bei weitem noch nicht so selbständig entwickelt ist als die „vergleichende Anatomie“ der Thiere; und doch muss sie hier wie dort die Entwicklungsgeschichte auf das Vielfältigste ergänzen und unterstützen, wenn eine wirklich wissenschaftliche Morphologie entstehen soll. Sehr gut zeigt BRAUN an dem Beispiele der „Metamorphose der Pflanzen“, wie WOLFGANG GOETHE, bloss durch die vergleichende Anatomie der Pflanzen<sup>2)</sup> „trotz der Mangelhaftigkeit seiner Methode zu einer tieferen Einsicht in den Stufengang der Pflanzen-Entwicklung gelangte, als WOLFF, dem das Verdienst zukommt, der Entwicklung durch directe Beobachtung auf den Grund gegangen zu sein“ (l. c. p. 10). Ebenso hat GEGENBAUR das von WOLFGANG GOETHE aufgestellte schwierige Schädel-Problem durch die vergleichende Anatomie auf das Glänzendste gelöst, während ALEXANDER GOETTE, der später dasselbe Problem mit Ausschluss der letzteren bloss durch directe Beobachtung der embryonalen Schädel-Entwicklung lösen wollte, nur „zu den kläglichsten Resultaten gelangte.“<sup>2)</sup>

---

1) ALEXANDER BRAUN, Ueber die Bedeutung der Entwicklung in der Naturgeschichte. Berlin 1872. S. 9. Vergl. auch ferner desselben Morphologen Rede „Ueber die Bedeutung der Morphologie“ (Berlin 1862). In diesen, wie in anderen Schriften BRAUN's finden sich viele ganz vortreffliche Bemerkungen über allgemeine Morphologie und über das Verhältniss der vergleichenden Anatomie zur Entwicklungsgeschichte. Ich möchte dieselben hier um so mehr hervorheben, als BRAUN's hohe Verdienste in der so eben erschienenen „Geschichte der Botanik“ von JULIUS SACHS keineswegs gebührend gewürdigt werden. SACHS ist eben (ähnlich wie CARL LUDWIG) ein sehr einseitiger Physiologe und besitzt über viele der wichtigsten morphologischen Fragen kein umfassendes Urtheil.

2) Da hier die Namen GOETHE und GOETTE in einem Satze genannt werden, bemerke ich für etwaige ausländische Leser dieses Aufsatzes (— namentlich Franzosen! —) dass beide Persönlichkeiten (trotzdem sich ihr Name nur durch einen Buchstaben unterscheidet) in keinerlei äusserem und innerem Zusammenhange stehen. Unser grosser Dichter und Naturphilosoph entwickelte schon vor hundert Jahren ein viel tieferes und klareres Verständniss der Morphologie, als der Unkenforscher, der heute eine neue Grundlage derselben liefern will.

Nachdem wir so gezeigt haben, dass GOETTE vom Begriffe und der Aufgabe der Morphologie selbst eine höchst einseitige und beschränkte Auffassung hat, wird es uns nicht mehr wundern, dass er auch die auf dem Titel angekündigte „vergleichende“ Methode in ganz ungenügender Weise handhabt. So lange eine wissenschaftliche Morphologie besteht, sind die denkenden Vertreter derselben darüber einig, dass nur auf dem Wege der methodischen Vergleichung deren höchste Ziele erreicht werden können. Aber es ist nicht einerlei, Was, Wie und Wo verglichen wird. In den ersten Anfängen der vergleichenden Morphologie suchte man zunächst bei verschiedenen Organismen diejenigen Organe auf, die entweder durch äussere Formähnlichkeit oder durch die Gleichartigkeit ihrer Function Anhaltspunkte für eine Vergleichung darboten. So verglich man z. B. das gegliederte Scelet der Seestern-Arme mit der Wirbelsäule der Vertebraten, das Bauchmark der Gliederthiere mit dem Rückenmark der Wirbelthiere, das dorsale Herz der ersteren mit dem ventralen Herzen der letzteren. Diese falschen Vergleiche, welche wir in der älteren Naturphilosophie (z. B. bei OKEN, LAMARCK) u. A. sehr häufig finden, wurden verlassen, seitdem man anfang, die morphologische und die physiologische Bedeutung der verglichenen Körpertheile, Homologie und Analogie zu unterscheiden, in welcher Beziehung namentlich HEINRICH RATHKE und RICHARD OWEN sich grosse Verdienste erwarben. Man schloss dadurch z. B. so falsche Vergleiche aus, wie die Zusammenstellung der Flügel bei Vögeln und Insecten, der Lungen bei den luftathmenden Wirbelthieren und Lungenschnecken.<sup>1)</sup> Eine weitere unschätzbare Vervollkommnung erfuhr endlich die vergleichende Methode dadurch, dass die von DARWIN reformirte Descendenz-Theorie in den Functionen der Vererbung und Anpassung die wahren Grundursachen der Formbildung enthüllte. Es wurde nun möglich, die Homologie, die wahre Formverwandtschaft, auf die Vererbung von gemeinsamer Stammform, die Analogie, die falsche Formverwandtschaft, auf gleichartige Anpassung an ähnliche Lebensbedingungen zurückzuführen (Vergl. GEGENBAUR's „Vergleichende Anatomie“ und meine „Generelle Morphologie“). Welche glänzende Resultate durch diesen ungeheuren Fortschritt

---

1) Auf diesen letzteren, ganz oberflächlichen, physiologischen Vergleich, der die ganz verschiedene Natur und unabhängige Entstehung der Lungen bei den Wirbelthieren und Schnecken ignorirt, ist kürzlich wieder MICHELIS verfallen. Er macht es mir in seiner „Haeckelogenie“ (S. 18) zum schweren Vorwurf, dass ich die Lungenschnecken in der Anthropogenie nicht berücksichtigt habe!

der vergleichenden Methode erzielt wurden, liegt in zahlreichen kleineren Arbeiten der jüngsten Zeit klar zu Tage, vor Allen in den grossen, das Gesamtgebiet der vergleichenden Morphologie der Thiere erhellenden Werken von CARL GEGENBAUR.

Diese höchst fruchtbare Erweiterung der vergleichenden Methode findet zunächst freilich im Gebiete der Anatomie viel ausgedehntere Anwendung als in demjenigen der Entwicklungsgeschichte. Die „vergleichende Morphologie“ war eben bisher fast ausschliesslich „vergleichende Anatomie“ und eine eigentliche „vergleichende Entwicklungsgeschichte“, die sich selbstständig und ebenbürtig der ersteren an die Seite stellen könnte, existirt noch nicht bis auf den heutigen Tag. Allerdings hat kürzlich S. SCHENK in Wien ein „Lehrbuch der vergleichenden Embryologie der Wirbelthiere“ veröffentlicht (Wien, 1874). Allein dieses niedliche, 198 Seiten lange Opusculum ist das Gegentheil von dem, was sein Titel verspricht. Erstens kann dasselbe in keiner Weise als ein „Lehrbuch“ bezeichnet werden, und zweitens ist die „Vergleichung“ aus dieser „vergleichenden Embryologie“ mit rührender Sorgfalt ausgeschlossen.<sup>1)</sup> Dagegen erhebt allerdings GOETTE's Unkenwerk den Anspruch, eine „vergleichende Embryologie“ zu sein. Ich sage: „Embryologie.“ Denn da GOETTE

---

1) Das „Lehrbuch der vergleichenden Embryologie der Wirbelthiere“ von SCHENK ist bereits von F. BRÜGGEMANN in der Jenaer Literatur-Zeitung (Nr. 23; vom 5. Juni 1875) treffend beurtheilt worden. Ich entnehme daraus folgende Sätze: „Unverantwortlicher Weise hat weder die vergleichende Anatomie, noch die Entwicklungsgeschichte der Wirbellosen — also zwei Disciplinen, ohne die ein Verständniss der Vertebraten-Embryologie nicht möglich ist — auch nur im Entferntesten Berücksichtigung gefunden. Für das Verhältniss des Verfassers zur vergleichenden Anatomie ist es bezeichnend genug, dass er längst überwundene Ausdrücke, wie „Knorpelfische, Säugethiere und Mensch“, durchweg anwendet. Jedoch auch den Anforderungen, die man vor etwa zwanzig Jahren an eine „vergleichende Embryologie“ gestellt hätte, und welche freilich zur Zeit noch einer nicht unbeträchtlichen Zahl von Naturforschern genügen, entspricht das Werk keineswegs. Das Vergleichen involvirt doch vor Allem ein übersichtliches Zusammenfassen der gleichartigen Thatfachen, und von einem solchen scheint der Verfasser keinen Begriff zu haben. Das Werk ist vielmehr eine so wüste Compilation, wie man sie sich nur denken kann. Bald wird über Sachen von fundamentaler Bedeutung mit wenigen Worten oder auch ganz mit Stillschweigen hinweggegangen; dann sind wieder ganz nebensächliche Erscheinungen, zumal wenn sie der Verfasser selbst studirt hat, mit umständlichster Breite beschrieben.“ Mit Recht hebt es BRÜGGEMANN als eine kaum glaubliche Thatfache hervor, dass SCHENK in seinem „Lehrbuche“ mit keiner Sylbe der höchst bedeutungsvollen Entwicklungsgeschichte des *Amphioxus* gedenkt, die uns doch erst den wahren Schlüssel für diejenige der übrigen Wirbelthiere liefert.



die vergleichende Anatomie und die Phylogenie von der Morphologie ausdrücklich ausschliesst, und da er selbst von der Ontogenie nur den embryologischen Theil (nicht die Metamorphologie, die spätere „Metamorphosenlehre“) als „eigentliche Entwicklungsgeschichte gelten“ lässt, so will eben seine „vergleichende Morphologie“ im Grunde nur eine „vergleichende Embryologie“ sein.

Wie handhabt aber nun GOETTE die „vergleichende“ Methode? Unsere Antwort kann nur lauten: „In einer Weise, dass er zum Vortheil der Wissenschaft und zu seinem eigenen Vortheil sich besser jeder Vergleichung enthalten und einfach auf die sorgfältige Beschreibung seiner Beobachtungen beschränkt hätte.“ GEGENBAUR hat dies in seiner einschneidenden Kritik so klar und objectiv nachgewiesen, dass ich mich hier darauf beschränken kann, sein daraus erschlossenes Endurtheil wiederzugeben: „Wir begegnen zunächst einem auffallenden Mangel sicherer Begriffsbestimmungen, und damit fehlt es an den ersten wissenschaftlichen Fundamenten. Ein zweiter Grundfehler ist die grenzenlose Willkühr der Vergleichen. Diese werden durch alle Abtheilungen der Wirbelthiere bunt durch einander geführt, anstatt von dem innerhalb einer niederen Abtheilung durch die Vergleichung Sichergestellten auszugehen und von da zu den höheren emporzusteigen. Bei solch' unmethodischen Vergleichen können die Resultate nicht befremden, und es wird begreiflich, wie selbst manche gute Beobachtung nicht zur Verwerthung gelangt. Wenn das Streben nach einheitlichen Gesichtspunkten zu den wesentlichsten Aufgaben wissenschaftlicher Forschung gehört, so finden wir uns fast überall da, wo im Anschlusse an die Entwicklung der Unke „die vergleichend-morphologische Grundlage“ gelegt werden soll, weit von jenem Ziele entfernt. Wir sehen also die vergleichend-anatomischen Abschnitte des Werkes zu den embryographischen in lebhaftem Gegensatze stehen, und werden auch nicht behaupten können, dass die mit vieler Prätension geäusserten, absprechenden Urtheile in der grossen Bescheidenheit des kundgegebenen Maasses anatomischer Kenntnisse eine richtige Compensation finden. Das Alles aber wird Dem nicht wunderbar erscheinen, welcher sich der Einsicht nicht verschliesst, dass die Erwerbung technischer Fertigkeiten und in Folge dessen die Herstellung und bildliche Darstellung von Präparaten, sowie deren sorgfältige Beschreibung etwas ganz Anderes ist, als combinatorisches, auf einen grösseren Erfahrungskreis sich stützendes, von wissen-

schaftlicher Methode geleitetes Urtheil, und dass Ersteres, wie es die Anwendung des Letzteren auch fördern mag, doch keineswegs dasselbe nothwendig in sich begreift.“<sup>1)</sup>

Wenn wir freilich erwägen, dass die morphologische „Vergleichung“ eine philosophische Verstandesoperation ist, die um so mehr Urtheil, Vorsicht und allgemeine morphologische Bildung erfordert, je verwickelter die zu vergleichenden Objecte sind; und wenn wir uns dann wieder der oben mitgetheilten göttlichen Proben GOETTE'scher Philosophie erinnern, dann werden wir uns über keine „Vergleichung“ desselben mehr wundern. In der That haben viele Vergleichen von GOETTE einen ähnlichen Werth, wie der oben von mir angezogene Vergleich des Thier-Eies mit einem Knallbonbon. Viele seiner Vergleichen lassen sich, wie GEGENBAUR richtig bemerkt, nur dann begreifen, „wenn man alle Verwandtschaftsbeziehungen der Wirbelthiere so gründlich ignorirt sieht, wie es in GOETTE's Buche überall, man möchte sagen grundsätzlich geschieht.“ Ich frage aber: Was kann denn überhaupt für denjenigen, der jene Verwandtschaftsbeziehungen nicht würdigt, sondern grundsätzlich ignorirt, die Vergleichung noch bedeuten? Welches Interesse, welchen Werth kann sie für ihn haben?

Diese Frage ist selbstverständlich jetzt mehr als je berechtigt. Denn während die frühere Morphologie die „Verwandtschaftsbeziehungen“ der organischen Formen nur bildlich auffasste und ideal deutete, als Ausfluss einer in der Organisation des Lebendigen sich offenbarenden „Idee“, eines schöpferischen „Bauplanes“, sind wir jetzt durch DARWIN's reformatorische That in die glückliche Lage versetzt, sie wörtlich als „genealogische“ Verwandtschaft

1) GEGENBAUR, Morphologisches Jahrbuch, 1875, Bd. I, S. 345. Als bezeichnendes Beispiel der GOETTE'schen Methode der Vergleichung und Schlussfolgerung hebt GEGENBAUR Folgendes hervor (S. 313): „Bei Amphibien und den Amnioten gehen die Rippen nie von unteren Bogen aus, also können sie es auch nicht bei den Fischen; folglich können die bei den letzteren von unteren Bogen entstehenden Gebilde auch keine Rippen sein; oder, wenn ihr Verhalten als Rippen (wie bei den Selachiern) in keiner Weise in Abrede gestellt werden kann, so ist es nur die Lage der unteren Bogenbasen an der horizontalen Muskelscheidewand, welche die unteren Bogen zu jenen Rippen entsenden lässt! Die unteren Bogen übernehmen also da ein Geschäft, zu dem sie eigentlich nicht berechtigt sind, und das ihnen durch ihre günstige Situation nur so nebenher zufällt! Diesen merkwürdigen Argumentationen liegt die irrige Voraussetzung zu Grunde, dass bei allen Wirbelthieren alle Organe genau in den völlig gleichen Verhältnissen ihrer Anlage sich befinden müssen, und dass in der Ontogenie keine Modificationen auch in der Anlage der Theile stattfinden, für einen „Embryologen“ eine wunderbare Ansicht!“

aufzufassen, demgemäss real zu deuten und als die nothwendige Wirkung der Wechselwirkung von Anpassung und Vererbung zu erklären. Damit hat aber auch das System der organischen Formen, welches jene verwickelten Verwandtschaftsbeziehungen der Organismen im Lapidarstyl ausdrücken soll, eine unendlich erhöhte Bedeutung gewonnen; das natürliche System der Organismen ist dadurch zu ihrem Stammbaum geworden, und indem vergleichende Anatomie und Ontogenie zum Ausbau der Phylogenie zusammenwirken, schwebt ihnen als höchstes Ziel der letzteren die annähernde Erkenntniss jenes realen Stammbaumes vor. Nun kann freilich bei GOETTE, der die Phylogenie überhaupt verwirft, und der uns die gesammte Morphologie durch die Ontogenie erklärt, „ohne dass die Phylogenie auch nur erwähnt zu werden brauchte“, von einem Stammbaum der Organismen gar keine Rede sein. Aber gleichviel, ob GOETTE das System der Thiere monistisch als ihren Stammbaum anerkennt, oder ob er es dualistisch von einem „Schöpfungsgedanken Gottes“ oder (— was auf dasselbe hinauskommt —) von einem über den Sternen schwebenden obersten „Formgesetz“ ableitet, jedenfalls bestand für ihn die Verpflichtung, dasselbe in den Kreis seiner Erörterungen zu ziehen. Diese Verpflichtung war für ihn gar nicht zu umgehen. Denn wenn nicht mindestens die wichtigsten Beziehungen der zahlreichen, im Wirbelthier-Stamme vereinigten Classen und Ordnungen zu einander erläutert werden, wenn nicht wenigstens die Grundzüge ihrer systematischen Gruppierung in irgend einer Form gegeben werden, so fehlt für eine „vergleichende Morphologie der Wirbelthiere“ jeder Angriffspunkt, jede Handhabe. Da uns ferner GOETTE zu diesen erst die „Grundlage“ schenken will, so dürfen wir mit doppeltem Rechte erwarten, dass er uns auch das wahre Verständniss für das System der Wirbelthiere erschliessen und dieses auf neuer „Grundlage“ aufrichten werde. Finden wir ja doch bei allen anderen Naturforschern, die bisher werthvolle Beiträge zur Morphologie der Wirbelthiere lieferten, dass sie mittelbar oder unmittelbar von bestimmendem Einfluss auch auf das System waren. Ich brauche wohl bloss an die systematischen Verdienste von GEORGE CUVIER, CARL ERNST BAER, JOHANNES MÜLLER, RICHARD OWEN, THOMAS HUXLEY und CARL GEGENBAUR zu erinnern.

Was bietet uns nun GOETTE auf seinen 964 Grosseoctav-Seiten für das System der Wirbelthiere? Nichts, gar Nichts! Nicht allein vermissen wir jede vorausgeschickte oder in den Text eingeflochtene Erörterung über seine eigene Auffassung des Wirbel-



thier-Systems, (das bekanntlich sehr verschiedenen Deutungen unterliegt<sup>1)</sup>, sondern wir erhalten auch nicht einen einzigen neuen Gedanken über das Verwandtschafts-Verhältniss der Vertebraten. Doch halt! Hier hätte ich beinahe eine sträfliche Unwahrheit und Ungerechtigkeit begangen! Freilich wirft uns GOETTE (wenn auch nur nebenbei) ein paar neue Gedanken unter den Tisch, und was für welche! „Nicht der Primordialschädel unterscheidet die Craniota vom Amphioxus, sondern der Besitz eines dem letzteren fehlenden Kopfes; nach der Entwicklung desselben stehen aber dem Amphioxus ganz unbedingt die Cyclostomen am nächsten<sup>2)</sup>, und auf sie folgen nicht etwa die Selachier, sondern die Batrachier, vor allen die Anuren!“ (Unke, S. 744.) Uebersetzen wir uns diesen letzteren Gedanken (der allerdings neu ist und den gewiss kein anderer Zoologe dem Embryographen der Unke streitig machen wird!) in eine klare phylogenetische Vorstellung, so ergibt sich, dass die Amphibien (und unter diesen zunächst die rückgebildeten Schwanzlosen!) sich direct aus den Cyclostomen entwickelt haben, mit Ueberspringung der Fische (und speciell der Selachier!) Und doch bilden bekanntlich die Fische fast in jeder Beziehung eine zusammenhängende Reihe von vermittelnden Zwischenstufen zwischen den Cyclostomen und den Amphibien! Oder kann etwa der Schädel, das Gebiss, das Gehirn, das Gehörorgan, der Darm, der Kiemenbogen-Apparat der Frösche und Kröten direct von den Neunaugen abgeleitet werden, ohne dass sich die Fische (namentlich die Selachier) und auch die älteren kimentragenden Amphibien (Sozobranchien) überall dazwischen drängen? Oder kann man sich etwa vorstellen, dass der pentadactyle Fuss der Frösche und Kröten eines schönen Tages plötzlich einmal herausgewachsen ist, und dass er gar keine genetischen Beziehungen zu der polydactylen Flosse der Fische (und speciell der Selachier) besitzt?

Nach GOETTE bestehen solche Beziehungen freilich nicht, und die armen Fische bleiben als „Schmerzenskinder“ des Wirbelthier-Stammes von jeder Stammesgemeinschaft mit den

1) Um sich zu überzeugen, wie verschieden die höchst wichtigen Verwandtschafts-Beziehungen der Wirbelthier-Classen und Ordnungen noch bis auf den heutigen Tag aufgefasst werden, vergleiche man nur z. B. meine phylogenetische Darstellung derselben in der „Generellen Morphologie“ (Bd. II, S. CXVI—CLX) und diejenige von HUXLEY in seinem trefflichen „Handbuch der Anatomie der Wirbelthiere“ (1873).

2) Dass unter allen bekannten Wirbelthieren die Cyclostomen dem Amphioxus am Nächsten stehen, hat noch kein Mensch in Zweifel gezogen.

übrigen Vertebraten ausgeschlossen, gleichwie weiland die Schleswig-Holsteiner aus Deutschland und die Lombardo-Venetianer aus Italien. Indessen dürfte es vielleicht nicht allzulange währen, bis auch die Fische bleibend ihren natürlichen Platz zwischen Cyclostomen und Amphibien wieder einnehmen.

Es ist gewiss eine bemerkenswerthe Thatsache, dass diejenigen Morphologen, die bisher als die gründlichsten und geistreichsten Vertreter der vergleichenden Anatomie galten, ganz besonderen Werth auf die Erkenntniss des Fisch-Organismus legten und diesem die eingehendsten Studien widmeten. Die „Histoire naturelle des poissons“ von CUVIER, die vergleichende Anatomie der Myxinoïden, sowie die Arbeiten über die Grenzen der Ganoiden und über das System der Fische von JOHANNES MÜLLER, die Arbeiten über Süßwasserfische von SIEBOLD, über den Schädel der Fische von HUXLEY, über Flossenskelet und Kopfskelet der Selachier von GEGENBAUR u. s. w. legen dafür ein beredtes Zeugniß ab. Alle diese vortrefflichen Untersuchungen werden von GOETTE entweder einfach ignorirt oder mit der in allen Tonarten variirten Bemerkung abgefertigt, dass sie „wegen mangelnden Verständnisses ihr Ziel verfehlt“ haben. Auf die Fische selbst aber geht unser Unkenforscher nirgends gründlich ein!

Am meisten ist unter so bewandten Umständen gewiss der arme CARL GEGENBAUR zu bedauern! Bekanntlich hat dieser Morphologe, der in der vergleichenden Anatomie der Gegenwart die erste Stelle einnimmt, nicht allein das Gesamtgebiet dieser Wissenschaft durch geistreiche und kritische Anwendung der phylogenetischen Methode reformirt, sondern auch in einer Reihe von speciellen „Untersuchungen zur vergleichenden Anatomie der Wirbelthiere“ ein bisher unübertroffenes Muster phylogenetischer Behandlung von höchst complicirten morphologischen Problemen geliefert. Den Ausgangspunkt dieser Untersuchungen bilden die Fische, und unter diesen die Selachier. Die gründlichste Sorgfalt der anatomischen Untersuchung, die scharfsinnigste Behandlung der Objecte verbinden sich in diesen classischen Arbeiten mit der ausgedehntesten Beherrschung des Gesamtgebietes, der grössten Umsicht in der Schlussfolgerung und der glücklichsten Erkenntniss der verwickelten, oft so versteckten Beziehungen. Insbesondere sind es zwei Untersuchungsreihen, welche GEGENBAUR die allgemeine Bewunderung der Fachgenossen eingetragen haben: die Forschungen über die Gliedmaassen und über den Schädel der Wirbelthiere; beides zwei Haupt-Probleme, an denen bereits die

geistreichsten Morphologen ihre Kräfte erprobt hatten. In den Untersuchungen über die Gliedmaassen (den Schultergürtel, Carpus und Tarsus, die Fischflosse) zeigt er uns, dass die vielzehige Flosse der Fische (und speciell jene der Selachier, der Haifische und Rochen) mit ihrem ursprünglich gefiederten, später halbgefederten Skelet die Grundlage des Wirbelthier-Fusses bildet; aus jener Urform hat sich erst später der fünfzehige Fuss entwickelt, den wir zuerst bei den Amphibien finden und der sich von diesen auf alle höheren Wirbelthiere, bis zum Menschen hinauf, vererbt hat. In den „Untersuchungen über das Kopfskelet der Selachier, als Grundlage zur Beurtheilung der Genese des Kopfskelets der Wirbelthiere“ weist GEGENBAUR nach, dass der Urschädel der Fische (und wiederum zunächst derjenige der Selachier) die Urform des Schädels bilde, aus welcher derjenige aller höheren Wirbelthiere bis zum Menschen hinauf durch eine zusammenhängende Reihe der merkwürdigsten Umbildungen hervorgegangen sei. Diese neue „Schädel-Theorie“ verdient um so mehr Bewunderung, als seit GOETHE und OKEN eine Reihe von hervorragenden Morphologen das schwierige Problem vergeblich zu lösen versucht hatten.

Wie verhält sich nun GOETTE zu diesen wahrhaft „grundlegenden“ Untersuchungen? Jedenfalls mussten sie ihm höchst unbequem sein, da er sie weder verstehen, noch ganz ignoriren, noch aus dem Wege räumen konnte. Nachdem er also herablassend GEGENBAUR das Zeugniß ausgestellt hat, dass seine „Versuche in formeller Hinsicht ein Muster vergleichend-anatomischer Darstellung und in der Durchführung ein glänzendes Zeugniß anatomischen Scharfsinns“ seien, belehrt er ihn unmittelbar darauf wohlwollend, dass seine Ziele verfehlt, seine Deutungen irrig, seine Vergleiche unglücklich seien (Unke, S. 706 u. a. a. O.). Auf die Gliedmaassen lässt sich GOETTE in seinem „grundlegenden“ Werke gar nicht ein, weil diese keine morphologische Bedeutung haben (!) und „aus der Reihe allgemein typischer Theile zu streichen seien“ (!! Unke, S. 469). Dabei verwechselt er (wie es ihm sehr oft passiert) Ursache und Wirkung! GEGENBAUR hat ihm dies mit grausamer Logik vorgerechnet und dabei das Absurdum nachgewiesen, „dass GOETTE Etwas als Ursache gelten lässt, welches, wenn es bestünde, das gerade Gegentheil entstehen lassen müsste“<sup>1)</sup>. Während so die unbequemen Gliedmaassen durch die

1) GEGENBAUR, Morpholog. Jahrb. Bd. I, S. 323, 324. Auf GOETTE's Bemerkung, dass das Extremitäten-Skelet der Wirbelthiere keine morphologische Bedeutung habe, antwortet GEGENBAUR: „Es sind also typisch unwichtige Dinge!



einfache Erklärung ihrer Bedeutungslosigkeit aus der Welt geschafft werden, finden wir dagegen über die Schädeltheorie eine sehr ausführliche, 61 Seiten lange Erörterung (S. 683—744), ausgezeichnet durch völligen Mangel an Verständniss des höchst schwierigen Objectes, ungenügende Kenntniss der Thatsachen, Unfähigkeit zu ihrer Beurtheilung, Verworrenheit und Unklarheit in der Darstellung. Das Resultat derselben lässt sich in dem einfachen Satze zusammenfassen: „Die von GEGENBAUR auf die vergleichende Untersuchung des Selachier-Kopfes gegründete Schädel-Theorie ist desshalb falsch, weil in der Ontogenie der Unke Nichts von den Formenverhältnissen zu finden ist, auf welche der erstere jene Theorie gründet!“ Wer über diese wunderbare Logik etwa erstaunen sollte, der wird bei näherem Studium des Unkenwerkes finden, dass sie die leitende Methode seiner Schlussfolgerungen bildet. Dieselbe Logik würde es sein, wenn ein Histologe den Satz aufstellen wollte: „Die ganze Zellentheorie ist falsch, und der Zellkern hat keine Bedeutung, weil in den cerebropinalen Nervenprimitivfasern der Wirbelthiere keine Zellkerne vorkommen. Dieselbe Logik habe ich kürzlich wiederholt von den Gegnern meiner Gastraea-Theorie hören müssen: „Weil bei den höheren Wirbelthieren nicht dieselbe ursprüngliche Gastrula-Form, wie beim Amphioxus und den niederen Wirbellosen sich findet, deshalb ist die ganze Gastraea-Theorie falsch!“ Freilich ist solche „morphologische“ Logik in der heutigen Biologie sehr beliebt. In

---

Fast könnte ich nach solchem Urtheilsspruche mit einiger Wehmuth und Reue auf die Bemühungen blicken, die ich Jahre hindurch zur Herstellung eines Verständnisses des Gliedmaassen-Skelets aufgewendet habe! Doch sehen wir uns die eliminirenden Gründe etwas näher an! Zuerst muss bemerkt werden, dass noch Niemand die Gliedmaassen als allgemein typische Theile aller Wirbelthiere bezeichnet hat, seit man die Cyclostomen und Amphioxus zu den Wirbelthieren zählt. Aber den Gnathostomen (von den Fischen bis zum Menschen aufwärts!) kommen sie als „allgemein typische Theile“ zu, und zwar ebenso gut wie die Kiemenbogen, die doch auch GOETTE als typische Theile betrachtet, obschon sie den Cyclostomen wie Amphioxus fehlen! Dass die Gliedmaassen ausser Gebrauch gesetzt sich rückbilden, und in einzelnen engeren Abtheilungen völlig schwinden können, ist doch kein Grund, sie vom typischen Skelet der Gnathostomen auszuschliessen. Reducirt sich doch der mächtige Kiemenbogen-Apparat der Fische auf einige kümmerliche Skelettheile bei den Säugethieren, und Niemand fällt es ein, den Schwanz der Wirbelthiere aus den typischen Theilen zu streichen, weil er sehr wechselvolle Ausbildungen und Rückbildungen aufweist, oder vielleicht von der Wirbelsäule nur die Anzahl von Wirbeln für typische zu erklären, die der Minimalzahl entspricht, so dass auch darin die Unke zum mustergültigen Paradigma würde“ (l. c. S. 323).

den zoologischen Schriften von CLAUS, SEMPER, METSCHNIKOFF, DÖNITZ u. A. finden sich dafür zahlreiche Beispiele, deren Kritik wir den Philosophen überlassen. Wenn Jemand aber eine neue „Grundlage“ für eine ganze Wissenschaft geben will, wie GOETTE, so ist es doch wohl gerathen, diejenige Logik anzuwenden, die in allen übrigen Wissenschaften als solche allgemein gültigen Curs hat.

Da GEGENBAUR bereits seine Schädeltheorie kräftig in Schutz genommen und das völlig Unhaltbare und Grundlose der von GOETTE dagegen aufgestellten „Theorie“ klar dargelegt hat (l. c. p. 325—340), so brauche ich hier nicht weiter darauf einzugehen. Ich will nur noch kurz den gewaltigen, auch von GEGENBAUR schon gerügten Missgriff beleuchten, den GOETTE in der Wahl seines Hauptobjectes, der Unke beging. Wie der erstere mit Recht betont, ist bei der „vergleichenden Morphologie“ einer grösseren oder kleineren Thiergruppe die Wahl des Ausgangspunktes Nichts weniger als gleichgültig (l. c. p. 300, 301). Wenn man die Morphologie des gesammten Wirbelthierstammes vergleichend behandeln will, so kann man entweder von oben oder von unten anfangen: Man kann entweder von Menschen, als dem höchst entwickelten und am genauesten untersuchten Wirbelthier ausgehen, und das ist der historische Gang der Erkenntniss, den die „vergleichende Morphologie der Wirbelthiere“, durch die menschliche Anatomie geleitet, thatsächlich zuerst genommen hat. Oder man kann den rationalen und natürlich weit besseren Weg wählen, der von unten nach oben aufsteigt, der von den einfachsten, niedersten Wirbelthieren, von dem Amphioxus, den Cyclostomen, den Fischen ausgeht, in deren primitiver Organisation den Schlüssel des Verständnisses sucht und uns dann stufenweise aufsteigend in die verwickelteren und schwierigeren Verhältnisse der höheren Wirbelthiere einführt; und das ist der Weg, den mit glänzendstem Erfolge die Coryphaeen unserer Wissenschaft, CUVIER, JOHANNES MÜLLER, RATHKE, OWEN, HUXLEY, GEGENBAUR eingeschlagen haben.

Was thut aber GOETTE? Er greift ohne Grund ein beliebiges Wirbelthier von mittlerer Organisationstufe (welches man ebenso gut durch ein blindes Loos aus einem Topfe hätte ziehen können!) mitten aus der reichen Masse der Wirbelthierformen heraus und stellt dieses ohne Weiteres als massgebenden Typus des ganzen Stammes hin. Gelegentlich versichert er uns, „dass die Batrachier, weil sie, wie in den meisten embryologischen Beziehungen (!), so auch in der Bildungsgeschichte des Kopfes die einzigen klaren und

vollständigen Befunde liefern (!!)<sup>1)</sup> und ferner die Uebergänge von niederen zu höheren Formzuständen uns lebendig vor die Augen führen, deshalb die einzig sichere Grundlage für jede vergleichende Betrachtung der Wirbelthiere bieten“! (sic! Unke, S. 706). Die eingehenden Beweise für diesen erstaunlichen Satz, die nirgends zu finden sind, ist uns natürlich auch GOETTE schuldig geblieben und wir müssen das falsche, darin ausgesprochene Dogma auf Treu und Glauben hinnehmen! Dieses Dogma, das zu allen uns bekannten Verwandtschaftsbeziehungen der Wirbelthiere in klarem Widerspruche steht, ist aber die Grundlage, auf welcher sich das ganze, grosse, künstliche Gebäude von GOETTE erhebt — „eine umgekehrte Pyramide“, wie GEGENBAUR treffend bemerkt. Warum gerade die Unke, der Bombinator igneus? Ebenso gut wie die Unke, hätte GOETTE den Aal oder die Schlange<sup>2)</sup>, den Pinguin oder den Wallfisch als „Typus der Wirbelthiere“ bezeichnen und zum Ausgangspunkte ihrer „vergleichenden Morphologie“ wählen können! Es wäre dasselbe, wenn Jemand die Culturgeschichte des Deutschen Volkes schreiben und dafür die heutigen Zustände in Mecklenburg oder in Lippe-Bückeburg als „Typus“ bezeichnen und zur Basis wählen würde! Selbst wenn man von der Amphibien-Classe ausgehen wollte (— wofür sich ja Gründe anführen lassen! —) sind doch jedenfalls die schwanzlosen Batrachier, die Frösche, Krötenfrösche (wozu die Unke gehört) und die Kröten diejenige Gruppe, die am wenigsten als typischer Ausgangspunkt gewählt werden dürfte! Denn alle diese schwanzlosen Amphibien sind theilweise (besonders durch Reduction der Wirbelsäule) stark rückgebildet, theilweise (z. B. in Betreff des eigenthümlichen Schädels) einseitig ausgebildet, also entfernte, modificirte Seitenzweige des Vertebraten-Stammbaums, aus deren Beschaffenheit wir uns (auch bei genauester Kenntniss) keine richtige Vorstellung von der Gestalt und Verzweigung des ganzen Stammes bilden können!

1) Der wahre Grund, warum nach GOETTE's Ansicht „die Batrachier die einzigen klaren und vollständigen Befunde liefern“, ist der, dass er sich Jahre lang mit den Batrachiern ganz vorwiegend beschäftigt hat und diese allein genau kennt, während er von den übrigen Wirbelthieren nur oberflächliche Kenntnisse hat und deren Organisation zu würdigen überhaupt nicht im Stande ist. Sehr bezeichnend dafür ist der Umstand, dass der Amphioxus nur selten gelegentlich erwähnt und auf seine primitive Bildung gar kein besonderes Gewicht gelegt wird.

2) Da diese Thiere ihre Gliedmaassen verloren haben und da die Gliedmaassen keine typischen Theile sein sollen, würden sie sich ganz besonders als „Typus“ den Vertebraten empfehlen!



Ich denke, der Leser wird aus unserer bisherigen Analyse des grossen Unkenbuches sich zur Genüge überzeugt haben, wie dasselbe den gewaltigen, schon auf dem Titel angekündigten Ansprüchen gerecht wird, die „Grundlage einer vergleichenden Morphologie der Wirbelthiere“ zu werden. Weder kann diese umfangreiche Embryographie (— und mehr ist sie nicht! —) als „Morphologie“ bezeichnet werden, noch kann sie in wirklich wissenschaftlichem Sinne „vergleichend“ genannt werden. Da sie ferner in ihren brauchbaren und werthvollen Theilen lediglich eine höchst detaillirte und sorgfältige Beschreibung und Abbildung der Keimesgeschichte eines einzigen Wirbelthieres ist, und noch dazu eines eigenthümlichen, theils rückgebildeten, theils einseitig verbildeten Amphibiums, so kann sie auch nicht für die Morphologie der sämmtlichen übrigen Wirbelthiere maassgebend sein, um so weniger, als ja eine brauchbare und kritische Vergleichung nirgends durchgeführt ist! Es bleibt uns aber schliesslich doch noch einer und zwar der grösste Anspruch zu erörtern, derjenige, dass GOETTE eine Grundlage für unsere Wissenschaft liefern will.

Die „Grundlage einer vergleichenden Morphologie der Wirbelthiere“! Also hat diese „Grundlage“ bisher gefehlt? Also schweben alle die zahlreichen, ausführlichen und werthvollen Arbeiten, die wir gerade über die Morphologie der Wirbelthiere besitzen, in der Luft und entbehren der Grundlage? Die bisher in unserer Wissenschaft herrschende „öffentliche Meinung“, die jetzt erst durch ALEXANDER GOETTE aufgeklärt wird, war allerdings anderer Ansicht, und ich bekenne, dass auch ich dieser verkehrten Ansicht bis auf den heutigen Tag gehuldigt habe! Wir Alle befanden uns in dem grossen Irrthume, dass (— abgesehen von den werthvollen Vorarbeiten, die schon im vorigen Jahrhundert PETER CAMPER, PETER PALLAS und ALEXANDER MONRO lieferten —) die erste tiefe, umfassende und bleibende „Grundlage einer vergleichenden Morphologie der Wirbelthiere“ im Anfange dieses Jahrhunderts durch GEORGE CUVIER gelegt worden sei, durch seine berühmten „Leçons d'anatomie comparée“ und die vollständige dadurch bewirkte Reform des Thier-Systems. Diesen armseligen CUVIER kennt GOETTE entweder nicht oder er hält seine „Irrthümer“ nicht der Widerlegung werth; denn, wie bereits bemerkt, wird der Name CUVIER in dem ganzen, 964 Seiten langen Unkenwerke nicht einmal genannt! Wir Alle theilten ferner den Irrthum, dass schon vor einem Jahrhundert durch CASPAR FRIEDRICH WOLFF in seiner „Theoria generationis“ und vor einem halben Jahrhundert durch BAER in seinen unübertrof-

fenen Untersuchungen „Ueber Entwicklungsgeschichte der Thiere“ eine unerschütterliche Grundlage für den ontogenetischen Theil der Vertebraten-Morphologie ebenso gegeben sei, wie durch CUVIER für den vergleichend-anatomischen Theil! Wir Alle waren ferner in dem Irrthum befangen, dass J. F. MECKEL durch sein „System der vergleichenden Anatomie“ (1821—1833), dass JOHANNES MÜLLER durch seine classische „Vergleichende Anatomie der Myxinoiden“ (1835—1845) wie ROBERT REMAK durch seine „Untersuchungen über die Entwicklung der Wirbelthiere“ (1850—1855) die Morphologie dieses Stammes ausserordentlich vervollkommenet habe. Wir huldigten ferner dem Irrthum, dass GEOFFROY S. HILAIRE, BLAINVILLE, OWEN, RATHKE, BISCHOFF, LEYDIG, KOELLIKER und viele Andere jene „Grundlagen“ wesentlich erweitert haben; und wir können endlich auch den Irrthum nicht leugnen, dass THOMAS HUXLEY und vor Allen CARL GEGENBAUR durch die Anwendung phylogenetischer Methoden jene „Grundlagen“ mächtig vertieft und befestigt haben. Alle diese Männer befanden sich im „Irrthum“, weil sie „wegen mangelnden Verständnisses ihr Ziel verfehlten“ und weil sie GOETTE'S „Formgesetz“ nicht kannten! Von allen jenen Irrthümern werden wir nun mit einem Male durch den grossen Unkenforscher befreit, und wie ALEXANDER DER GROSSE eine neue „Grundlage“ für die gesammte politische und nationale Gestaltung der alten Welt legte, so empfangen wir durch ALEXANDER GOETTE anstatt jener veralteten und unbrauchbaren Fundamente die neue „Grundlage einer vergleichenden Morphologie der Wirbelthiere“!

Diesen maasslosen Ansprüchen GOETTE'S gegenüber müssen wir constatiren, dass in Wahrheit schon seit mehr als einem Jahrhundert die Arbeiten der genannten Coryphaeen uns die wichtigsten Grundsteine für die Morphologie der Wirbelthiere geliefert haben, und — wie GEGENBAUR sehr gut bemerkt — „sie werden es bleiben, wie hoch auch der Weiterbau der Wissenschaften sich später einmal darauf erheben mag. Wie in der Ontogenie ein Fortschreiten vom Einfacheren zum Complicirteren, vom Niederen zum Höheren stattfindet, so zeigt auch die Entwicklung der Wissenschaft einen ähnlichen Gang; und die Bedeutung der Vorgänger für die Nachfolger ist eben so wenig zu unterschätzen, als der Werth der Anlage für den entwickelten Organismus. Für die, welche die Wissenschaft weiter zu bilden versuchen, ist es somit am Meisten zu beherzigen, wie einmal der Standpunkt, von dem aus sie ihre Arbeit beginnen, einzig durch die Arbeit der Vorgänger zu erreichen war, und wie Alles, was sie Neues an Erfahrungen und Anschauun-

gen der Wissenschaft zuführen, mit seinen Anfängen weit zurück in längst vergangene Zeiten reicht!“ (Morpholog. Jahrbuch, 1875, S. 300).

Für ALEXANDER GOETTE freilich, den Grossen, sind solche historische Anschauungen ein überwundener Standpunkt! Seine neue Entwicklungs-„Geschichte“ ist ja eben dadurch ausgezeichnet, dass sie nicht geschichtlich, nicht historisch ist! Damit beginnt natürlich eine ganz neue Epoche für unsere gesamte Wissenschaft! Die Wissenschaft muss umkehren! Sagt es uns nicht ihr Reformator GOETTE selbst ausdrücklich, in seiner vernichtenden Polemik gegen CARL ERNST BAER? Hören wir selbst seine Worte: „Die voranstehende Erörterung erscheint ganz natürlich zunächst nur als eine gegen BAER gerichtete Kritik. Hinter diesem Namen steht aber auch unsere gegenwärtige Wissenschaft, und ich will nicht leugnen, dass mein Widerspruch mehr dieser gilt, als Demjenigen, dessen Namen sie decken soll!“ (Unke, S. 255). Der arme alte BAER! Er hat also nicht nur selbst sich im tiefsten Irrthum befunden, sondern auch noch die schwere Schuld auf sich geladen, unsere ganze gegenwärtige Wissenschaft in den Sumpf zu locken. Das ist freilich schlimm. Sehen wir uns aber doch etwas näher die Gründe seiner Verschuldung an!

„Bei BAER überwog die rein anatomische Vorstellung in der Entwicklungsgeschichte. Baer suchte im Entwicklungsverlaufe gar nicht nach allgemein gültigen Normen, welche erst die anatomische Auffassung bestimmen sollten“ (sic!) — „BAER war eben Anatom, bevor es noch eine Entwicklungsgeschichte gab (!) — Die BAER'schen Schemata stellen noch immer die Dogmen vor, nach denen die Anatomie ihre Urtheile abwägt.“ (Unke, 306, 307.) Fassen wir diese und ähnliche Urtheile, wie sie in der langen, gegen BAER gerichteten Polemik (S. 252—255, S. 299—308, S. 575—579 u. a. a. O.) vielfach wiederkehren, in einem Satze zusammen, so ergibt sich als Hauptvorwurf die Schuld, dass BAER Morpholog war, dass er beide Hauptzweige der Morphologie, vergleichende Anatomie und Entwicklungsgeschichte, gleichmässig cultivirte und die Mängel des einen durch die Vorzüge des andern zu ergänzen und auszugleichen suchte. Wenn BAER die GOETTE'sche Methode gekannt hätte, wenn er die vergleichende Anatomie und Systematik gründlich ignorirt und sich auf die Beschreibung der blossen Entwicklung (am besten eines einzigen Wirbelthieres, z. B. der Unke) beschränkt



hätte, dann wäre ihm vielleicht auch das Licht des mystischen „Formgesetzes“ aufgegangen und er wäre vor jenen „Irrthümern“ bewahrt geblieben.

Nicht wenig bezeichnend für sein Verständniss BAER's ist es, dass GOETTE, dieser Vertreter des crassesten Dualismus, die Grundanschauung BAER's als „Teleologie“ bezeichnet und bekämpft. Allerdings hat BAER in späteren Schriften einen „Zweck“ in der Natur vertheidigt und unter dem Begriffe der „Zielstrebigkeit“ ein teleologisches Princip in die Entwicklungsgeschichte hineingezogen. Allein diese Art von Teleologie, über die sich noch reden liesse, ist weit entfernt von der groben und rohen, äusserlichen Zweckmässigkeitslehre, wie sie in der dualistischen Theologie und Theosophie so sorgfältig gepflegt wird. BAER's Hauptwerk aber ist entschieden monistisch. Am Schlusse von dessen Vorrede sagt er ausdrücklich: „Noch Manchem wird ein Preis zu Theil werden. Die Palme aber wird der Glückliche erringen, dem es vorbehalten ist, die bildenden Kräfte des thierischen Körpers auf die allgemeinen Kräfte und Lebensrichtungen des Weltganzen zurückzuführen.“ Und am Schlusse des Werkes selbst giebt er seiner monistischen Ueberzeugung folgenden herrlichen Ausdruck: „Ein Grundgedanke ist es, der durch alle Formen und Stufen der thierischen Entwicklung geht und alle einzelnen Verhältnisse beherrscht. Derselbe Gedanke ist es, der im Weltraum die vertheilte Masse in Sphären sammelte und diese zu Sonnensystemen verband; derselbe, der den verwitterten Staub an der Oberfläche des metallischen Planeten in lebendige Formen hervowachsen liess. Dieser Gedanke ist aber Nichts als das Leben selbst, und die Worte und Sylben, in welchen er sich ausspricht, sind die verschiedenen Formen des Lebendigen.“ Das ist aber der grosse Grundgedanke des Monismus, der allumfassende Grundgedanke einer einheitlichen, lebendigen Entwicklung der Gesamtnatur, den ich selbst stets als die Richtschnur wahrer Wissenschaft vertreten und hervorgehoben habe. Nur ein so confuser Kopf, wie GOETTE, kann darin dualistische Teleologie erblicken. Sein eigener, durch und durch dualistischer Standpunkt ist freilich ganz entgegengesetzt, wie schon daraus hervorgeht, dass er nur für die Organismen eine Entwicklung zulässt, nicht für die Anorgane.

GOETTE's Polemik gegen BAER gipfelt in den merkwürdigen Erörterungen über den Begriff des Typus (Unke, S. 252—255). Bekanntlich war es ein Hauptverdienst BAER's, dass er in seinem

Hauptwerke zuerst klar und scharf die individuelle Entwicklung jedes Organismus auf zwei verschiedene und gewissermaassen entgegengesetzte Verhältnisse zurückführte, auf den Grad der Ausbildung und den Typus der Organisation.<sup>1)</sup> „Der Grad der Ausbildung des thierischen Körpers besteht in der grösseren histologischen und morphologischen Sonderung (Differenzirung.) Je gleichmässiger die ganze Masse des Leibes ist, desto geringer die Stufe der Ausbildung. Je verschiedener sie ist, desto entwickelter das thierische Leben in seinen verschiedenen Richtungen. Der Typus dagegen ist das Lagerungsverhältniss der organischen Elemente und der Organe. Dieses Lagerungsverhältniss ist der Ausdruck von gewissen Grundverhältnissen in der Richtung der einzelnen Beziehungen des Lebens. Der Typus ist von der Stufe der Ausbildung durchaus verschieden, so dass derselbe Typus in mehreren Stufen der Ausbildung bestehen kann, und umgekehrt dieselbe Stufe der Ausbildung in mehreren Typen erreicht wird.“ Die klare Unterscheidung dieser beiden verschiedenen, in Gegensatz und in Wechselwirkung zu einander stehenden Verhältnisse, die ich ihrem Entdecker zu Ehren das BAER'sche Gesetz genannt habe (Anthropogenie, S. 47), hat die grösste Bedeutung für die Entwicklungsgeschichte gewonnen. Erstens wurde damit ein klares Ziel und ein neuer Weg für die Erkenntniss des Causalzusammenhanges der Entwicklung gegeben, und zweitens stehen jene beiden Grundverhältnisse in der innigsten Beziehung zu den beiden „formbildenden Functionen“ der Descendenz-Theorie. Denn, wie ich in der Generellen Morphologie (Bd. II, S. 11) ausgeführt habe, ist BAER's Typus der Entwicklung (oder der morphologische Charakter der Organisation) weiter Nichts als die Folge der Vererbung, und BAER's Grad der Ausbildung (oder die morphologische Höhe der Organisation) weiter Nichts als die Folge der Anpassung.

Was sagt nun GOETTE zu diesem höchst wichtigen und einflussreichen BAER'schen Gesetze? „Indem BAER zunächst vom Standpunkte der vergleichenden Anatomie aus nach realen Werthen suchte (!), entging ihm die ganze Bedeutung jenes Grundsatzes (Hört! Hört!) Von einer hervorragenden Erscheinung gefesselt<sup>2)</sup>, vermochte er denselben weder im Ganzen noch im Ein-

1) CARL ERNST BAER, Ueber Entwicklungsgeschichte der Thiere. Königsberg 1828. Bd. I, S. 207, 208, 231.

2) War diese „hervorragende Erscheinung“ vielleicht die Göttin Vernunft, die ADOLF BASTIAN in seinem „offenen Briefe“ an mich als „eine unreife Früh-

zelen folgerecht durchzuführen“ (sic! Unke, S. 253). Natürlich! Denn, wie wir in der darauf folgenden, höchst unklaren und confusen Erörterung über Typus, Grad, Schema, Variation, Causalgesetz, Formbedingungen u. s. w. erfahren, verfuhr BAER bei Aufstellung jenes Gesetzes „ganz willkürlich“, inconsequent und einseitig. Erst dem grossen GOETTE war es vorbehalten, ein halbes Jahrhundert nachdem das BAER'sche Gesetz seine unheilvolle Wirksamkeit überall und reichlich entfaltet, die wahre und „ganze Bedeutung jenes Grundgesetzes“ zu erkennen. Denn, wie uns GOETTE belehrt — Hört! Hört! jetzt wird das grösste Geheimniss der Entwicklungsgeschichte offenbar:

„Der Typus ist die Höhe der morphologischen  
Entwicklung“!! (sic! Unke, S. 255.)

Hier versagt mir die Feder! Ich hoffe, dem Leser reisst mit mir der Faden der Geduld, und er stimmt mir bei, wenn ich erkläre, dass eine gleich anspruchsvolle und sinnlose Annmaassung in der Wissenschaft unerhört ist und die härteste Züchtigung vor deren öffentlichem Forum verdient! Ein völlig unklarer und unreifer Handlanger der Wissenschaft, dem jedes tiefere Verständniss für deren Ziele und Wege abgeht, wagt es, den anerkannt grössten Meister derselben, auf dessen Schultern wir Alle stehen, darüber zu belehren, dass er seine eigenen wichtigsten, von ihm selbst erst festgestellten Grundbegriffe nicht verstehe, und dass sie eigentlich ihr Gegentheil bedeuten!! BAER, der genetische Begründer der Typen-Theorie, zeigt uns, dass der Typus von der Stufe oder Höhe der morphologischen Entwicklung durchaus verschieden ist! GOETTE versichert uns dagegen, dass der Typus selbst die Höhe oder Stufe der morphologischen Entwicklung ist! Es ist genau dasselbe, wie wenn etwa MICHELIS oder WIGAND herablassend DARWIN darüber belehren wollten, dass die Vererbung eigentlich die Anpassung sei, oder auch umgekehrt!

Wenn unter den heute noch lebenden Naturforschern Eine Persönlichkeit sich mit Recht der allgemeinsten Verehrung und Hochachtung erfreut, so ist es CARL ERNST BAER; und wenn die classischen, im besten Sinne naturphilosophischen Schriften eines Coryphaeen noch heute als unübertroffene Muster von exacter Beobachtung und philosophischer Reflexion allgemein bewundert werden, so ist es die Entwicklungsgeschichte dieses Altmeisters

---

geburt“ bezeichnet hat, „gegen deren Inthronisirung auf das Ernstlichste protestirt werden muss?“



unserer Wissenschaft. Und diesen BAER wagt ein GOETTE so zu schulmeistern! Es wäre dasselbe, wenn ein Steinmetzgeselle, der ein paar neue zierliche Arabesken für eine zerstörte Fensternische des Strassburger Münsters gemeisselt hat, darauf hin sich erdreisten wollte, ERWIN VON STEINBACH's unsterblichen Dom für ein verfehltes Machwerk zu erklären, dessen gothische Fensterbogen eigentlich mit der Spitze nach unten sehen müssten!

Nach diesen stärksten Proben GOETTE'scher Naturphilosophie verzichte ich auf eine weitere Kritik seines Unkenwerkes, abschon dasselbe noch reiches Material für viele ähnliche Betrachtungen bietet. Was liesse sich z. B. nicht Alles über seine unglaublichen Vorstellungen vom Causalgesetze, vom Polymorphismus, von der Individualität, von den „Protozoen-Eiern“ u. s. w. sagen? Indessen mag einstweilen das Angeführte genügen. Man wird vielleicht finden, dass es nicht nöthig gewesen sei, ein Werk, das sich selbst so kläglich blossstelle, einer so schonungslosen Kritik zu unterziehen. Wenn ich aber auch ganz davon absehe, dass die unaufhörlichen, den ganzen allgemeinen Theil des Werkes durchziehenden Angriffe gegen meine morphologischen Arbeiten mir eine energische Vertheidigung geradezu abnöthigen und mich zum Angriff meines Gegners zwingen, so hielt ich eine eingehende Kritik des Werkes aus zwei Gründen für dringend geboten. Erstens ist vor auszusehen, dass das bestechende Aeussere des Unkenbuches ihm eine grosse Anzahl von Bewunderern zuführen wird. Der gewaltige Umfang allein schon, der alle bisher im Gebiete der Entwicklungsgeschichte erschienenen Schriften übertrifft, muss jedenfalls imponiren! Sodann verdient der beigelegte Atlas, der uns auf 22 lithographischen Tafeln 382 Figuren giebt, das höchste Lob. Denn die prachtvollen Abbildungen, welche offenbar nach einer grossen Auswahl vorzüglicher Präparate angefertigt sind, zeichnen sich eben so wohl durch die grösste Sorgfalt und gewissenhafte Naturtreue, wie durch künstlerische Ausführung und elegante Lithographie aus<sup>1)</sup>. Diese glänzende Aussenseite muss schon auf den ersten Blick gewiss das günstigste Vorurtheil für das grosse Werk erwecken; und selbst der schöne Druck und das gute Papier (— bekanntlich für viele Leser ein sehr bedeutendes Argument der Kritik —) werden demselben sehr zu gute kommen. Auch ist gar nicht zu zweifeln, dass in dem sehr reichen, darin nieder-

---

1) Die Klarheit der Abbildungen steht in merkwürdigem Contraste zu der Unklarheit des Textes.

gelegten Beobachtungsmaterial, der Frucht vieljährigen, unermüdlichen Fleisses, eine Masse von werthvollem Detail versteckt liegen wird, das sich von einer ordnenden und kritisch reinigenden Hand zu werthvollen Bausteinen wird gestalten lassen. Aber je leichter die Mehrzahl der Leser sich theils durch diesen materiellen Reichtum, theils durch jene glänzenden äusseren Vorzüge des Werkes wird bestechen lassen, desto nöthiger ist es, das gänzlich Verfehlte des allgemeinen Standpunktes und die völlige Unhaltbarkeit der „Grundlage“ hervorzuheben, auf der sich das ganze grosse Gebäude, diese riesige „umgekehrte Pyramide“ erhebt. Auch ist nicht zu übersehen, dass gerade die ausserordentliche Unklarheit und Verworrenheit des Gedankenganges, die fürchterliche Schwerfälligkeit und Unverständlichkeit der Schreibart ihre grossen Gefahren birgt. Denn nur die wenigsten Leser werden die nöthige Geduld haben, um längere Abschnitte des Werkes im Zusammenhange ernstlich zu studiren und dabei viele Sätze dreimal, sechsmal oder noch öfter zu lesen, ehe der Sinn derselben einigermaassen zu enträthseln ist. Manche Leser werden sogar — wie es auch bei den höchst unklaren, in vieler Beziehung sehr ähnlichen Schriften von REICHERT <sup>1)</sup> der Fall war, — hinter den dunkeln Orakeln einen ganz besonderen Weisheitskern vermuthen.

Es wird daher gewiss dem Unkenwerke an Bewunderern und Verehrern nicht fehlen, wenngleich die Wenigsten sich der undankbaren und wahrlich nicht leichten Arbeit unterziehen werden, sich durch dasselbe hindurchzuarbeiten. Wie sehr das glänzende Aeussere des Werkes und sein materieller Reichtum zu imponiren vermag, das zeigt u. A. folgende, in dem letzten Jahresberichte über Entwicklungsgeschichte enthaltene Aeusserung des Strassburger Anatomen WALDEYER: „Die bedeutsamste Erscheinung auf dem diesjährigen Gebiete der embryologischen und zugleich vergleichend morphologischen Literatur ist unstreitig das grosse und prachtvoll ausgestattete Werk GOETTE's.“ Der Referent macht ausdrücklich darauf aufmerksam, dass dasselbe „für den Histologen und Embryologen sowohl, wie für den Anatomen

---

1) Bekanntlich galten bis jetzt die embryologischen Schriften von BOGUSLAUS REICHERT in Berlin für die unklarsten und verworrensten Producte unserer Wissenschaft und es gehört viel Geduld dazu, sich durch sie hindurchzuarbeiten (Vergl. meine „Bemerkungen zur Protoplasma-Theorie“ in der „Monographie der Mowereu“). Allein jetzt ist REICHERT durch GOETTE noch weit übertroffen. Auch REICHERT ging vorzugsweise von den Amphibien aus. Ist dieser auffallende Parallelismus Analogie oder Homologie?

und Zoologen gleich werthvoll“ sei<sup>1)</sup>. Allerdings werden wir diese Lobeserhebung mit einiger Reserve aufzunehmen haben, wenn wir in demselben Jahresberichte erfahren, dass die ganz kritiklosen und oberflächlichen Aufsätze SEMPER's<sup>2)</sup> über die Stammverwandtschaft der Wirbelthiere und Anneliden „unstreitig zu den folgenschwersten Arbeiten im Gebiete der vergleichenden Morphologie und Embryologie gehören; und dass dadurch eine neue Brücke zwischen dem Reiche der Evertebraten und Vertebraten geschlagen wird.“ Ob diese „neue Brücke“ von den Anneliden zu den Vertebraten die „alte Brücke“, welche die Ascidien zum Amphioxus geschlagen hatten, überflüssig macht, oder ob nunmehr zwei Brücken die Wirbelthiere mit den Wirbellosen verbinden, ist leider nicht gesagt. Im letzteren Falle würde ein Theil der Wirbelthiere (vielleicht die Batrachier?) von den Anneliden, der andere Theil (vielleicht die Selachier?) von den Tuni-

---

1) VIRCHOW und HIRSCH, Jahresbericht über die Leistungen und Fortschritte in der gesammten Medicin. Jahrg. IX, 1875, Bd. I, S. 135. Man sieht, wie die Urtheile aus einander gehen! Auf jeden Fall dürfte die Behauptung haltlos sein, dass das Unkenwerk für die vier bezeichneten Kategorien „gleich werthvoll“ sei. Den grössten Werth besitzt dasselbe „unstreitig“ für die Embryologen, als eine reiche Fundgrube neuer und wichtiger Detail-Beobachtungen, die allerdings erst kritisch gesichtet, geordnet und vergleichend beurtheilt werden müssen, um ihren wahren Werth zu erlangen. Auch die Anatomen werden viele von diesen Beobachtungen benutzen können, obwohl der Hauptwerth von GOETTE'S Werk für sie in dem Nachweise liegen wird, dass die vergleichende Anatomie keine wissenschaftliche Bedeutung habe. Grösser ist wieder der Werth des Werkes für die Histologen; denn diese erfahren dadurch, dass die Zellen keine „Elementar-Organismen“ sind und dass die Zellen-Theorie (sammt der Protoplasma-Theorie) aufgegeben und durch das „Formgesetz“ ersetzt werden müsse. Völlig unverständlich ist mir dagegen, welchen Werth das Unkenwerk für die Zoologen (worunter WALDEYER doch hier, im Gegensatz zu den drei genannten Kategorien, nur die Systematiker verstehen kann), besitzen soll; denn das ganze Buch ignorirt ja alle systematischen Verwandtschaftsbeziehungen geflissentlich und bringt auch nicht einmal gelegentlich einen neuen systematischen Gedanken, mit einziger Ausnahme der bereits hervorgehobenen Bemerkung, dass die Amphibien (und unter diesen die Batrachier) sich zunächst an die Cyclostomen anschliessen.

2) Von den 14 Spalten des „Jahresberichtes über Phylogenie“ hat WALDEYER die grössere Hälfte, nämlich 8 Spalten, dieser SEMPER'schen Entdeckung gewidmet, während 3 Spalten der geistreichen SALENSKY'schen Widerlegung meiner Gastraca-Theorie geweiht sind. Dagegen wird kein Wort über die (im Literatur-Verzeichnisse aufgeführte) Anthropogenie gesagt, obgleich diese der erste (und bis jetzt einzige) Versuch ist, die Phylogenie eines Organismus von Anfang bis zu Ende im Zusammenhang darzulegen. Wenn auch der neue Weg der Anthropogenie falsch und dieser ganze Versuch verfehlt ist, so hätte WALDEYER doch die Verpflichtung gehabt, seine Leser vor diesen Irrthümern zu warnen!



caten abzuleiten sein<sup>1)</sup>). Diesem schweren Dilemma gegenüber ist es um so mehr zu bedauern, dass GOETTE uns keine weiteren phylogenetischen Aufschlüsse gegeben hat!

Eine andere und grössere Gefahr, mit der das GOETTE'sche Werk die Wissenschaft bedroht, liegt darin, dass sich der herrschende Dualismus des mystischen „Formgesetzes“ bemächtigen und dasselbe für seine Weltauffassung ausbeuten kann. Wenn nicht der völlige Inhaltsmangel dieses leeren „Formgesetzes“ offen dargelegt wird, so kann der Dualismus der verschiedensten Richtungen, von der Teleologie der strengeren Schul-Philosophie bis zum Spiritismus der englischen Geisterklopfer herab, und von dem „unfehlbaren“ Vaticanismus bis zum Neuplatonismus der Gegenwart hinauf, das neue erfundene Wort „Formgesetz“ mit Begierde ergreifen, um dasselbe an die Stelle der alten, verbrauchten und verrufenen „Lebenskraft“ zu setzen. Die Gelegenheit ist zu bequem und billig für den Dualismus, um nicht so einer seiner Grundideen ein neues, von einem „exacten“ Naturforscher angefertigtes Mäntelchen umzuhängen. Daher kann nicht scharf genug betont werden, dass in der That GOETTE's neues „Formgesetz“ nichts Anderes ist, als die alte „Lebenskraft“. Es ist nichts Anderes, als das „grosse Entwicklungsgesetz“, welches gegenwärtig von verschiedenen Gegnern des Darwinismus als wahre Ursache der Entwicklung bezeichnet wird, ohne dass wir über die Natur und das Wesen dieses mystischen Factors irgend etwas Näheres erfahren.

Da neuerdings mehrere meiner Gegner behauptet haben, dass auch mein „biogenetisches Grundgesetz“ nichts Anderes sei, als dieses unbekannte „grosse Entwicklungsgesetz“, und dass jenes ebenso wie dieses eines realen Inhaltes entbehre, so will ich nicht verfehlen, hier ausdrücklich noch einmal den gewaltigen Unter-

---

1) Nach meiner Ansicht ist die angebliche nahe „Stammverwandtschaft der Wirbelthiere und Anneliden“ völlig unhaltbar, und nur dann zu verteidigen, wenn man die wichtigsten vergleichend-anatomischen und ontogenetischen Differenzen zwischen diesen beiden, weit von einander entfernten Gruppen völlig ignorirt. (Vergl. die trefflichen Bemerkungen von GEGENBAUR, Morphol. Jahrb. 1875, S. 6 ff.) Das wird indessen nicht hindern, dass auch SEMPER, gleich GOETTE, vielfach als „vergleichender Morphologe“ angestaunt werden wird. In vieler Beziehung sind Beide ähnlich, wie man aus den „kritischen Gängen“ und den Betrachtungen „über die GOETTE'sche Diseontinuitätslehre des organischen Lebens“ erschen kann, die SEMPER in den „Arbeiten aus dem zoologisch-zootomischen Institute zu Würzburg“ (1874, 1875) veröffentlicht hat. Die grossartigen Ansprüche stehen auch bei SEMPER im umgekehrten Verhältnisse zur wirklichen Leistung.

schied zu betonen, der zwischen ersterem und letzterem besteht. Indem das biogenetische Grundgesetz — das ich allerdings für das wahre „Grundgesetz der organischen Entwicklung“ halte — die Ontogenie als Auszug oder Recapitulation der Phylogenie beurtheilt und so beide Hauptzweige der Entwicklungsgeschichte in den innigsten und unmittelbarsten Causal-Nexus bringt, stützt es sich auf die beiden wichtigsten formbildenden Factoren, auf die Anpassung und Vererbung, welche beide als physiologische Functionen des Organismus mit den fundamentalen Functionen der Ernährung und Fortpflanzung zusammenhängen. Da diese letzteren aber — wie die heutige Physiologie widerspruchslös annimmt — auf physikalisch-chemische Processe, also auf wirklich mechanische Ursachen, auf wahre „*causae efficientes*“ zurückzuführen sind, so müssen auch die ersteren auf diese zu reduciren sein. Die formbildenden Functionen der Entwicklung werden dadurch mit den übrigen physiologischen Lebensthätigkeiten des Organismus in eine Reihe gestellt.

Dabei ist es allerdings unerlässlich, den höchst wichtigen Unterschied der Palingenie und der Cenogenie gehörig ins Auge zu fassen. Wie schon FRITZ MÜLLER („Für Darwin“) angedeutet hatte, und wie ich erst kürzlich in meiner Arbeit über „die Gastrula und die Eifurchung der Thiere“ ausführlich gezeigt habe, ist nur der eine Theil der Ontogenie, nämlich die Palingenie oder „Auszugsgeschichte“, als die unmittelbare, durch Vererbung bedingte Wiederholung der Phylogenie zu betrachten. Hingegen giebt uns der andere Theil der Keimesgeschichte, nämlich die Cenogenie oder „Fälschungsgeschichte“, nicht nur keine Auskunft über die ursprüngliche Stammesgeschichte, sondern sie führt uns auch irre, indem sie neue, durch embryonale Anpassung erworbene Entwicklungs-Verhältnisse in die Ontogenie einführt und so jene palingenetische Wiederholung fälscht, trübt oder selbst ganz verdeckt. So hat z. B. im ganzen Stamme der Wirbelthiere die palingenetische Gastrula des *Amphioxus* uns allein den ursprünglichen phylogenetischen Entwicklungsgang der *Gastraea* getreu bis heute bewahrt, während die entsprechenden Gastrula-Formen aller übrigen Wirbelthiere cenogenetische, secundär modificirte sind, bei denen der später erworbene Nahrungsdotter die ursprüngliche Formbildung mehr oder minder verhüllt<sup>1)</sup>. Wir werden daher unser biogenetisches Grundgesetz

1) Das Nähere hierüber, sowie über die Bedeutung der Palingenie und Ceno-

jetzt mit Rücksicht auf die Palingenie und Cenogenie folgendermaassen zu formuliren haben: Die Keimesgeschichte ist eine modificirte Wiederholung oder ein kurzer Auszug der Stammesgeschichte; sie wiederholt diese letztere als „Auszugsgeschichte“ um so genauer, je mehr durch Vererbung in der Generationen-Kette der ursprüngliche Entwicklungsgang des Stammes getreu conservirt ist; je mehr dagegen der letztere durch Anpassung der Keimformen in der Reihe der Generationen abgeändert worden ist, desto mehr weicht die Keimesgeschichte von der Stammesgeschichte ab, und wird so zur „Fälschungsgeschichte“. Möglichst kurz gefasst, lautet demnach unser Grundgesetz: Die Keimesentwicklung ist ein Auszug der Stammesentwicklung; um so vollständiger, je mehr durch Vererbung die Auszugsentwicklung beibehalten wird; um so weniger vollständig, je mehr durch Anpassung die Fälschungsentwicklung eingeführt wird<sup>1)</sup>.

Ziele und Wege der organischen Entwicklungsgeschichte werden nach meiner festen Ueberzeugung durch dieses biogenetische Grundgesetz endgültig festgestellt, die Ziele klar enthüllt, die Wege bestimmt bezeichnet. Alle Arbeiten im Gebiete der Entwicklungsgeschichte, welche nicht bloss die empirische Kenntniss, sondern das causale Verständniss der genetischen Phänomene anstreben, werden genöthigt sein, dasselbe zu berücksichtigen, entweder bejahend oder verneinend. Die Gegner der Descendenz-Theorie werden nothwendig das biogenetische Grundgesetz entschieden bekämpfen; HIS und GOETTE, sowie viele andere Gegner, haben das auch bereits ganz folgerichtig gethan. Die Anhänger der Abstammungslehre werden umgekehrt in diesem wahren „Grundgesetze der organischen Entwicklung“ den Schlüssel finden, mittelst dessen sie aus den offenkundigen Thatsachen der gegenwärtigen Keimesgeschichte unter gehöriger Berücksichtigung der vergleichenden Anatomie die wichtigsten Schlüsse auf die längst vergangene Stammesgeschichte ziehen können.

genie ist in dem Aufsätze über „die Gastrula und die Eifurchung der Thiere“ zu finden. Jenaische Zeitschr. für Naturwiss. 1875. Bd. IX, S. 402.

1) Um den internationalen Ansprüchen der Ausländer gerecht zu werden und jede, durch die neuen deutschen Ausdrücke möglicherweise entstehende Zweideutigkeit zu vermeiden, wiederhole ich hier diese neue, verbesserte Formulirung des biogenetischen Grundgesetzes in lateinischer Sprache: „*Ontogenesis summarium (vel recapitulatio) est phylogeneseos, tanto integrus quanto hereditate palingenesis conservatur, tanto minus integrum quanto adaptatione cenogenesis introducitur.*“



Selbstverständlich ist unser biogenetisches Grundgesetz mit seinen realen, physiologischen Grundlagen völlig verschieden von jenem „grossen Entwicklungsgesetze“ unserer Gegner, welches bloss auf idealen, imaginären Vorstellungen beruht und jeder physiologischen Basis entbehrt. Das letztere ist eben so inhalt-leer, wie GOETTE's „Formgesetz“ und läuft schliesslich, wie alle ähnlichen mystischen „Gesetze“, auf die teleologische „Gesetzgebung“ eines anthropomorphen „Schöpfers“ hinaus. Das hat auch der Bedeutendste und Geistvollste unter unseren Gegnern, der jüngst verstorbene LOUIS AGASSIZ, offen anerkannt, indem er kurzweg die Organismen als „verkörperte Schöpfungsgedanken Gottes“ bezeichnete und die Aufgabe der Entwicklungsgeschichte darin suchte, dass der Mensch, das Ebenbild Gottes, diese Schöpfungsgedanken zu errathen und nachzudenken habe. Zu welchen absurden Consequenzen AGASSIZ durch diese dualistische Auffassung geführt wurde, habe ich bereits in der Natürlichen Schöpfungsgeschichte (S. 56—64) zur Genüge dargethan. Hier nochmals auf deren gründliche Widerlegung einzugehen, ist wohl überflüssig, da kein einziger kompetenter Biogenist, kein einziger erfahrener und urtheilsfähiger Forscher im Gebiete der Entwicklungsgeschichte, heutzutage noch die theosophischen Ansichten von AGASSIZ zu vertreten wagt.

Dagegen scheint es mir hier gerathen zu sein, mit einigen Worten die eigenthümliche Stellung zu beleuchten, welche AGASSIZ bis zuletzt der speciellen Entwicklungsgeschichte gegenüber einnahm. Ich bin zu diesen Bemerkungen durch zwei verschiedene Umstände veranlasst. Erstens hat AGASSIZ selbst in seinen letzten Lebensjahren die von mir vertretene Auffassung der Entwicklungsgeschichte bei jeder Gelegenheit auf das Heftigste angegriffen, und auch noch seine letzte Arbeit, welche einen Monat nach seinem Tode erschien, ist speciell gegen DARWIN und mich gerichtet <sup>1)</sup>. Zweitens führen die Gegner der Descendenz-Theorie in neuester Zeit mit besonderer Vorliebe AGASSIZ als die erste Autorität im Gebiete der Entwicklungsgeschichte an und behaupten immer von Neuem, dass derselbe als „gründlichster Kenner“ dieser Wissenschaft die „grosse Irrlehre“ DARWIN's längst gründlich widerlegt habe. Ja, es wird sogar in neuester Zeit von Seiten der orthodoxen Theologie und der specifisch christlichen Philosophie AGASSIZ als „frommer Naturforscher“ mit der Glorie

1) LOUIS AGASSIZ, *Evolution and permanence of type*. Atlantic Monthly for January 1874. Der Verfasser starb im December 1873.

eines Heiligenscheins geschmückt, welche uns reizt, die wahre Natur ihrer schillernden Iris-Farben ein wenig näher mit dem Spectroskop zu untersuchen.

Da ist denn vor Allem zu bemerken, dass LOUIS AGASSIZ selbst mit der eigentlichen Entwicklungsgeschichte keineswegs so gründlich vertraut und um deren Förderung so hoch verdient ist, als noch heute in weiten Kreisen angenommen wird. Allerdings ist eine ganze Anzahl werthvoller Arbeiten über die Entwicklung einzelner Thiere von ihm herausgegeben worden. Allein diese embryologischen Special-Arbeiten, wie viele andere, von demselben unter seinem Namen herausgegebene Werke, sind ganz oder grösstentheils von Anderen angefertigt worden. So ist die „Embryologie des Salmones“, welche den werthvollsten Theil der „Histoire naturelle des poissons d'eau douce“ (1842) von AGASSIZ bildet, nicht von diesem, sondern von CARL VOGT verfasst. So sind die umfangreichen „Monographies d'Echinodermes vivants et fossiles“ (und namentlich die schönen Arbeiten über Echiniden), welche LOUIS AGASSIZ unter seinem Namen herausgegeben hat, grösstentheils nicht von ihm, sondern von ED. DESOR, G. VALENTIN und Anderen angefertigt. Dasselbe gilt auch von dem bei weitem grössten Theile der prachtvollen „Contributions to the natural history of the United States.“ Nur der erste Band dieses imposanten Hauptwerks, der naturphilosophische „Essay on classification“, in welchem AGASSIZ die Natur als das unterhaltende Spielwerk eines anthropomorphen Schöpfers darstellt, ist ganz von ihm selbst geschrieben. Die drei anderen Theile, welche eine ausführliche Entwicklungsgeschichte der Schildkröte und viele schöne Untersuchungen über Anatomie und Entwicklungsgeschichte der Medusen enthalten, sind grösstentheils nicht von LOUIS AGASSIZ, sondern von seinem Sohne ALEXANDER, von JAMES CLARK, DAVID WEINLAND, SONREL und Anderen gearbeitet. Mehrere dieser „stillen Mitarbeiter“, die AGASSIZ gehörig auszunutzen verstand, haben auch nicht verfehlt, wiederholt die Früchte ihrer mühsamen Arbeiten für sich zu reclamiren, so namentlich JAMES CLARK und ED. DESOR<sup>1)</sup>. Es geht daraus unzweifelhaft hervor — was übri-

---

1) Vergl. insbesondere ED. DESOR, Synopsis des Echinides fossiles. Paris 1858, p. XV—XX. Daraus ergibt sich u. A., dass AGASSIZ sein wohldurchdachtes und mit grösstem Erfolge durchgeführtes Raubsystem nicht erst in den Vereinigten Staaten, sondern bereits in der Schweiz begann und seit seiner Uebersiedelung nach Nord-Amerika (1846) nur in grösserem Maassstabe fortsetzte. Mehrere einflussreiche wissenschaftliche Theorien, die gewöhnlich seinen Namen tragen, sind nicht von ihm aufgestellt, sondern

gens unter den Fachgenossen in Europa längst kein Geheimniss mehr und auch in weiteren Kreisen von Nord-Amerika wohl bekannt ist — dass LOUIS AGASSIZ seine hervorragende und die amerikanische Naturwissenschaft beherrschende Stellung zum grössten Theile nicht dem wissenschaftlichen Werthe seiner eigenen Arbeiten verdankt, sondern dem ausserordentlichen Geschick, mit dem er die Arbeiten Anderer zu benutzen verstand, der seltenen kaufmännischen Gewandtheit, mit welcher er grosse Geldsummen für seine Zwecke flüssig zu machen wusste, und dem bewunderungswürdigen Organisations-Talent, mit welchem er die grossartigsten Sammlungen, Museen und Institute schuf. LOUIS AGASSIZ war der genialste und thätigste Industrieritter auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaft. Dass er sich dabei nicht selten zu einer bedenklichen Höhe des Schwindels verstieg, war nur natürlich.

Ein ergötzliches Beispiel des grossartigen Schwindels von AGASSIZ habe ich selbst erlebt. Vor ungefähr zehn Jahren wurden die Zoologen durch die in viele Zeitungen übergegangene Notiz in Aufregung versetzt, dass AGASSIZ in der Entwicklungsgeschichte der Fische die merkwürdigsten Verwandlungen entdeckt habe. Danach erschien es gar nicht mehr wunderbar, wenn plötzlich die Lachse als junge Thunfische, die Häringe als junge Dorsche und die Aale als junge Bandfische sich entpuppten. Eine darauf bezügliche, an die Pariser Akademie gesandte „vorläufige Mittheilung“ ging auch in deren „Comptes rendues“ über, nebst dem Versprechen baldiger genauerer Darstellung. Diese blieb natürlich aus! Und was war die Veranlassung zu dieser aufregenden Entdeckung? Ich hatte von den Fischen, die ich während des Winters 1859/60 in Messina gesammelt hatte, eine Auswahl zum Tausch an AGASSIZ geschickt. Darunter befanden sich mehrere Exemplare des seltsamen Scopelinen *Argyroleucus hemigymnus* und mehrere junge Exemplare des eigenthümlichen Scomberoiden *Zeus faber*. Jener Scopeline (ein Physostome aus der Nähe der Lachse) und dieser Scomberoid (ein Physocliste aus der Nähe der Thunfische) sind himmelweit verschiedene Fische. Aber eine entfernte äussere Aehnlichkeit zwischen Beiden, im Zusammenhang mit ganz nebensächlichen Mo-

---

ihren eigentlichen Urhebern entwendet und von ihm äusserlich aufgeputzt und zur Geltung gebracht worden. So ist namentlich die berühmte Eiszeit-Theorie zuerst nicht von AGASSIZ, sondern von CHARPENTIER und CARL SCHIMPER aufgestellt, die Gletscher-Theorie von FORBES u. A.



menten, hatte AGASSIZ genügt, den Scopelinen für die Jugendform des Scomberoiden zu erklären und darauf hin jene ganze abenteuerliche „Entdeckung“ zu erfinden. Glücklicherweise besass ich in meiner Sammlung von Messina noch mehrere, ganz junge Exemplare des Zeus, welche kleiner waren als die grössten Exemplare des Argyropelecus und welche den Humbug sofort aufdeckten. GEGENBAUR, der Zeuge des ganzen Processes gewesen war, liess damals diese letzteren zusammen auf einer Visitenkarte in natürlicher Grösse photographiren und versendete diese an verschiedene Interessenten. Aber AGASSIZ hat natürlich darauf niemals geantwortet!

Doch dies eine Beispiel nur beiläufig statt vieler. Es ist hier nicht der Ort, näher auf den grossartigen Humbug des neu-amerikanischen „Gründers“ einzugehen. Wohl aber erscheint es geboten, darauf aufmerksam zu machen, dass die hervorragende Stellung, welche nach einer sehr verbreiteten Ansicht gerade in der Entwicklungsgeschichte AGASSIZ zukommt, nicht durch seine eigenen Arbeiten und Kenntnisse auf diesem Gebiete bedingt ist.

Das Vorwort, durch welches GIEBEL die kürzlich von ihm herausgegebenen letzten Vorlesungen von AGASSIZ über den „Schöpfungsplan“<sup>1)</sup> einführt, beginnt mit folgenden Worten: „Unter den Naturforschern unserer Tage hat keiner (!) so weit greifende und gründliche (!), unser specielles und allgemeines Wissen so sehr fördernde und gleichzeitig auf verschiedenen Gebieten bahnbrechende Forschungen in der Zoologie einschliesslich der vergleichenden Anatomie und Entwicklungsgeschichte (!), in der Palaeontologie und Geologie geliefert als LOUIS AGASSIZ.“ Dieser schwungvolle Dithyrambus GIEBEL's klingt für den Eingeweihten fast wie Hohn. Denn von allen diesen grossen und „gründlichen“ Forschungen bleiben eigentlich — wenn wir von zahlreichen kleinen Entdeckungen und Detail-Forschungen absehen — nur diejenige in der Palaeontologie bestehen, für welche AGASSIZ in der That (nach dem Vorgange von CUVIER!) Grosses geleistet hat. Von seinen geologischen Verdiensten wollen die Geologen nicht viel wissen; denn die Gletscher- und Eiszeit-Theorie ist, wie bemerkt, nicht sein Werk; und das Verdienst, CUVIER's Katastrophen-Theorie bis zuletzt vertheidigt zu haben, findet heute nirgends mehr Anerkennung. In der systematischen Zoologie hat

1) LOUIS AGASSIZ, Der Schöpfungsplan. Vorlesungen über die natürlichen Grundlagen der Verwandtschaft unter den Thieren. Deutsche Uebersetzung eingeführt von GIEBEL. 1875.

AGASSIZ sehr Viel geleistet, aber — von speciellen Beschreibungen abgesehen — nicht viel Gutes; seine allgemeinen systematischen Ansichten über Classification sind gänzlich verfehlt<sup>1)</sup> und die Starrheit, mit welcher er bis zuletzt CUVIER's Typen-Theorie in ihrer ursprünglichen Fassung vertheidigte, hat auch Nichts genützt. Um in der vergleichenden Anatomie selbständig Grosses zu leisten, fehlte es ihm viel zu sehr an der gründlichen anatomischen Vorbildung; seine verfehlten Ansichten über die Verwandtschafts-Beziehungen der grösseren Thiergruppen (z. B. der Urthiere, der „Strahlthiere“) beweisen das klar. Um aber in der eigentlichen Entwicklungsgeschichte „bahnbrechend“ zu wirken, dazu fehlte ihm vor Allem jenes tiefere Verständniss der elementaren Organisation, das nur durch gründliche histologische Bildung erlangt werden kann. Wie unbekannt AGASSIZ mit der Zellentheorie und der darauf gegründeten Gewebelehre war, das weiss jeder Kenner seiner Schriften aus zahlreichen verkehrten (und zum Theil unglaublich absurden) Bemerkungen, die sowohl in seinen generellen als in seinen speciellen Schriften zerstreut sind. Gerade dieser Mangel an Verständniss der Elementar-Structur und des Zellenlebens, welchen ich für eine der grössten Schwächen von AGASSIZ halte, machte es ihm unmöglich, die wichtigsten Vorgänge in der Keimesgeschichte der Thiere (wie z. B. die Eifurchung, die Keimblätterbildung) richtig zu würdigen. Wenn wir nun dabei noch erwägen, dass seine meisten eigenen Schriften über Entwicklungsgeschichte grösstentheils aus den Arbeiten Anderer sich aufbauen, so werden wir es begreiflich finden, wenn er selbst in seinem „Schöpfungsplan“ als das Hauptresultat aller seiner Studien über Entwicklungsgeschichte wörtlich Folgendes verkündet: „Je weiter wir nun die verschiedenen Weisen der Vermehrung unter den Thieren prüfen, um so mehr überzeugt uns die Thatsache, dass die Erhaltung der Idee, des Typus, die Beharrlichkeit gewisser Züge in der organischen Welt, der Urzweck und unleugbare, unabweisliche Erfolg ist. Dies ist wenigstens der Schluss, zu welchem alle meine Studien der Entwicklungsgeschichte mich geführt haben“ (l. c. S. 23).

1) Den „Essay on classification“, das systematische Hauptwerk von AGASSIZ, habe ich im sechsten Buche der generellen Morphologie eingehend widerlegt. Insbesondere habe ich im 24sten Capitel denjenigen Abschnitt, den er selbst für den wichtigsten hält (über die Gruppenstufen oder Kategorien des Systems) Schritt für Schritt als ganz unhaltbar nachgewiesen. AGASSIZ hat darauf niemals geantwortet.

Erinnern wir uns nun, dass nach der Ansicht von AGASSIZ 1) jede organische Art oder Species „ein verkörperter Schöpfungsgedanke Gottes“, 2) jede Art unveränderlich und die darin verkörperte Idee beharrlich, 3) diese Beharrlichkeit der Urzweck der Schöpfung selbst ist, so kommen wir zu dem überraschenden Resultate: „Der Urzweck des Schöpfers bei Schöpfung der Thier- und Pflanzen-Arten war die beharrliche Erhaltung seiner eigenen Gedanken!“<sup>1)</sup> Und das ist der wichtigste Schluss, zu welchem AGASSIZ „alle seine Studien der Entwicklungsgeschichte geführt haben“!!

Von solchen und ähnlichen Sätzen enthalten die populär-naturwissenschaftlichen Schriften von AGASSIZ (besonders aus der letzten Zeit) eine reiche Blumenlese. Einer ernsten Widerlegung werden dieselben in den Fachkreisen der Naturforscher nicht für würdig gehalten. Aber ausserhalb der Fachkreise erfreuen sie sich einer grossen Anerkennung und einer hohen — wenn auch natürlich verständnisslosen — Bewunderung. Wir würden das völlig Unhaltbare und Sinnlose derselben hier nicht besonders hervorheben, wenn nicht die orthodoxe Kirche in AGASSIZ einen vorzüglichen Bundesgenossen erkannt, sich seiner Ideen bemächtigt und sie mit Erfolg zu einem neuen Aufputz ihres theistischen Phrasen-Gebäudes benutzt hätte. Die Wirkung dieser Charlatanerie ist nicht zu unterschätzen. Man lese bloss die zahlreichen Nekrologe, in welchen AGASSIZ im vorigen Jahre nicht bloss als einer der grössten Naturforscher seiner Zeit verherrlicht, sondern auch besonders darauf hingewiesen wurde, wie derselbe die grössten Resultate der modernen Naturwissenschaft in den schönsten Einklang mit dem Wortlaut der Bibel zu bringen gewusst und als die wahre „Natürliche Schöpfungsgeschichte“ diejenige des MOSES nachgewiesen habe.

Weit entfernt davon, meinen verehrten Special-Collegen MOSES, (dessen hohe Verdienste ich stets willig anerkannt habe) wegen dieser naturwissenschaftlichen Huldigung von AGASSIZ zu beneiden, möchte ich mir doch in geziemender Bescheidenheit die Vermuthung gestatten, dass es Letzterem mit jenen und ähnlichen Sätzen wohl

---

1) AGASSIZ scheint hiernach zu besorgen, dass der Schöpfer, wenn er nicht dann und wann (— nämlich bei jeder „Erdrevolution“ —) neue Thiere und Pflanzen erschaffen, d. h. neue Gedanken gehabt hätte, seine Ideen (oder seinen Verstand) völlig verloren hätte. Eher, scheint mir, kann ein gesunder Mensch beim längeren Nachdenken über solche und ähnliche Ideen von AGASSIZ seinen Verstand verlieren.



niemals Ernst gewesen ist. Ich wenigstens sehe überall deutlich den Pferdefuss des Mephisto unter dem schwarzen Priester-Talar hervorschauen, in welchen sich der schlaue AGASSIZ mit so viel theatralischem Anstand und decorativem Talent einzuhüllen versteht. Wer die zahlreichen Schriften von AGASSIZ (insbesondere die theistisch-naturphilosophischen) näher kennt, und wer mit den darin kundgegebenen frommen Ideen den bekannten Lebensgang des grossen wissenschaftlichen Industrie-Ritters, seine Vorliebe für das philanthropische Institut der Slaverei u. s. w. zusammen hält, der kann sich der Ueberzeugung nicht verschliessen, dass derselbe im Grunde ganz andere Anschauungen besass, als es dem nicht eingeweihten Leser seiner Werke scheinen könnte. Immerhin ist die Consequenz anzuerkennen, mit welcher AGASSIZ den einmal betretenen Pfad bis zu seinem Ende verfolgte, und auch nach dem tödtlichen Stosse, den seine theosophische Dogmen-Puppe durch DARWIN's reformatorische That erhalten hatte, dieselbe fort-dauernd vertheidigte und als einzig lebensfähiges Princip der Wissenschaft aufrecht zu erhalten bemüht war. Auch wurde ja der Hauptzweck, den er dabei verfolgte, vollständig erreicht. Die rechtgläubigsten Kreise in den Hauptstädten der vereinigten Staaten wurden dadurch für die Naturwissenschaft interessirt, und die reichsten Kauffleute stellten ihm Geldsummen zur Verfügung, wie sie niemals ein Naturforscher auch nur zu wünschen gewagt hatte. Mit Hülfe dieser colossalen Geldmittel führte AGASSIZ die schönen Reisen aus, auf denen seine Begleiter höchst werthvolle Sammlungen zu Stande brachten und von denen uns die Zeitungen so oft berichteten, dass dabei die merkwürdigsten Entdeckungen in der Entwicklungsgeschichte gemacht worden seien; Entdeckungen, welche die falsche Descendenz-Theorie definitiv widerlegten und das allein wahre Schöpfungs-Dogma von AGASSIZ endgültig begründeten. Leider haben wir aber nachher nie etwas Näheres von diesen so grossartig angekündigten Entdeckungen erfahren. Mit Hülfe jener colossalen Geldmittel schuf AGASSIZ ferner die grossartigen Sammlungen und Institute, die an Umfang und an Ausstattung Alles bisher dagewesene übertreffen, und von denen zu hoffen ist, dass sie der Wissenschaft entsprechende Dienste leisten werden<sup>1)</sup>. Aber wenn auch die so von AGASSIZ herbeigeführte

---

1) Im Ganzen hat sich bis jetzt an den grossartigen, von AGASSIZ in Amerika gegründeten wissenschaftlichen Instituten der merkwürdige, in Europa längst festgestellte, empirische Satz bewährt, dass die wissenschaftlichen Leistungen der Institute in umgekehrtem Verhältnisse zu ihrer Grösse, und

äussere Förderung der Naturwissenschaft und das von ihm in den weitesten Kreisen angeregte Interesse, alle Anerkennung verdienen, so ist damit selbstverständlich nicht das Geringste über den inneren Werth entschieden, den seine dualistisch-theologische Naturphilosophie und speciell seine Anschauungen über organische Entwicklung besitzen. Die Ziele und Wege, welche AGASSIZ in der Entwicklungsgeschichte verfolgt hat, sind Irrlichter und Irrwege, und ihre vorübergehende Anerkennung und Bewunderung hat nur das Gute gehabt, die Wahrheit unserer entgegengesetzten Richtung in das hellste Licht zu stellen.

An die Würdigung des grossen und hell strahlenden amerikanischen Kirchenlichtes AGASSIZ schliesse ich hier noch ein paar Worte an über das kleine und ziemlich trübe flackernde deutsche Kirchenlicht MICHELIS. Dieser altkatholische Priester, der auch einmal Philosoph in BRAUNSBURG war, hat sich neuerdings mit anerkennenswerthem Fleisse dem Studium der Entwicklungsgeschichte zugewendet, leider ohne alle dazu erforderlichen und unentbehrlichen Vorkenntnisse, ohne irgend eine gründliche Vorbildung in systematischer Zoologie und Physiologie, in Anatomie und Histologie. Als die Frucht dieser dilettantischen Studien veröffentlichte derselbe kürzlich eine ingrimmige „Haeckelogonie“<sup>1)</sup>, deren Hauptzweck darauf hinaus läuft, den Verfasser der „Anthropogenie“ als ein höchst gefährliches und gemeinschädliches Subject zu denunciren und im Interesse des neuen Deutschen Reiches, der Deutschen Universitäten und der Deutschen Wissenschaft gegen die heutige Entwicklungsgeschichte einen „akademischen Protest“ einzulegen<sup>2)</sup>.

der innere Werth der daraus hervorgehenden Arbeiten in umgekehrtem Verhältnisse zu ihrer glänzenden äusseren Ausstattung steht. Ich brauche bloss an die kleinen ärmlichen Institute und die geringen äusseren Hilfsmittel zu erinnern, mit deren Hülfe z. B. BAER in Königsberg, SCHLEIDEN in Jena, JOHANNES MÜLLER in Berlin, LIEBIG in Giessen, VIRCHOW in Würzburg, GEGENBAUR in Jena nicht allein ihre Wissenschaft auf das Umfassendste gefördert, sondern ganz neue Bahnen für dieselbe geschaffen haben. Und damit vergleiche man anderseits den colossalen Aufwand und die luxuriöse Ausstattung, mit der die grossartigen Institute in Cambridge, in Leipzig und an anderen „grossen“ Universitäten ausgestattet sind! Was haben diese im Verhältnisse geleistet? U. A. w. g.

1) Haeckelogonie. Ein akademischer Protest gegen Haeckels Anthropogenie. Von Dr. FR. MICHELIS, Professor der Philosophie. Bonn 1875.

2) Obgleich „liberaler“ Altkatholik, giebt doch unser Naturpriester eine mittelalterliche Vorliebe für Ketzergerichte und Inquisition kund, die seinem „unfehlbaren“ Gegner im Vatican alle Ehre machen würde! Von dem echten Geiste christlicher Duldung und frommer Bruderliebe, welcher die „Haeckelogonie“ durch-

Was den wissenschaftlichen Gehalt dieser scherzhaften „Haeckelogenie“ betrifft, so ist derselbe bereits von CARUS STERNE<sup>1)</sup> und von OTTO ZACHARIAS<sup>2)</sup> so trefflich beleuchtet worden, dass ich mir eine besondere Widerlegung desselben hier ersparen kann. Auch MICHELIS sucht die Grundursache der organischen Entwicklung nicht in den physiologischen Functionen der Vererbung und Anpassung (— das sind nur „scholastische naturalisirte Hilfsbegriffe“ —), sondern in dem „die Stoffgestaltung beherrschenden Gesetz oder der über der Materie stehenden Idee, dem schöpferischen Gedanken“. Also wiederum nichts Anderes als der „Schöpfungsgedanke“ von AGASSIZ, nichts Anderes als die alte „Lebenskraft“, nichts Anderes als das neue „Formgesetz“ von GOETTE. Wie hierin, so stimmt MICHELIS auch darin mit GOETTE überein, dass er auf das Entschiedenste das biogenetische Grundgesetz bekämpft. Während aber der letztere dasselbe einfach negirt, hat der erstere glücklich die psychologische Ursache seiner Entstehung entdeckt und ist so im Stande, uns darüber aufzuklären. Diese Ursache ist nämlich nichts Anderes, als eine „unnatürliche innere Verrenkung des richtigen Denkens“ (Haeckelogenie, S. 70, 71) und dieses Denken erscheint daher als „wissenschaftliche Hallucina-

---

weht, legen namentlich die letzten Seiten derselben Zeugnis ab. Am Schlusse wirft MICHELIS (mit gesperrter Schrift!) die Frage auf: „Ob die Deutsche Wissenschaft und die Deutschen Universitäten ein solches aus ihrem Schoosse hervorgegangenes Attentat auf die Wahrheit der Offenbarung (!), auf die Grundlage der Religion und auf die Bedingung der Sittlichkeit (!) auch nur stillschweigend acceptiren und gutheissen werden?“ Dann fährt der edle Offenbarungs-Philosoph fort: „So wie das Werk da liegt, ist HAECKEL'S Anthropogenie, so gut wie „der alte und neue Glaube“ von DAVID STRAUSS, eine Schmach und ein Schandfleck für Deutschland (!), nicht weil die Männer den Muth gehabt haben, ihre der ewigen Wahrheit abfällige Ueberzeugung, wenn sie zu keiner besseren gelangen konnten, offen und ehrlich auszusprechen, sondern weil die Kraft des Denkens nach LEIBNITZ und KANT in Deutschland bis zu dem Grade der Impotenz herabgekommen ist, dass es zu solchen Symptomen einer wissenschaftlichen Hallucination und eines senilen Marasmus kommen konnte (!!). Mir scheint es darum eine zugleich auch tief patriotische Lebensfrage für Deutschland zu sein, ob die Vertretung seiner Wissenschaft den von HAECKEL postulirten atheistischen Standpunkt als einen vor ihrem Forum zu Recht bestehenden anerkennen werde? Das ist die Frage, die ich zunächst durch diese Kritik allein motiviren wollte!“ Man sieht, es fehlt für DARWIN und seine Jünger nur noch der Scheiterhaufen! Zum Anzünden desselben steht Herr MICHELIS schon bereit!

1) CARUS STERNE, Ein akademischer Protest. „Gegenwart“, Berlin. 9. October 1875. No. 41.

2) OTTO ZACHARIAS, Michelis contra Haeckel. „Ausland“. 27. Sept. 1875. No. 39.



tion“. Das Traurigste bei diesem Unglück ist, dass meine „unnatürliche innere Verrenkung“ auch bei MICHELIS eine bedenkliche Luxation des Gehirns zur Folge gehabt hat, nur in entgegengesetzter Richtung. MICHELIS ist nämlich durch das fleissige Studium der „Anthropogenie“ und der „Natürlichen Schöpfungsgeschichte“ (— wofür ich ihm hier meinen höflichsten und verbindlichsten Dank abstatte —) zu der ketzerischen Ansicht verführt worden, dass die vorliegenden Thatsachen der vergleichenden Anatomie und Ontogenie allerdings in bedenklicher Weise für einen genetischen Zusammenhang der Organismen sprechen und dass auch der Mensch, als „des Affen nächster Verwandter“ (S. 7) von dieser Blutsverwandtschaft nicht ausgeschlossen werden kann. Nur ist die Stufenfolge in diesem natürlichen Zusammenhange der Entwicklung keine aufsteigende, sondern eine absteigende. Der Mensch ist nicht das höchst entwickelte Thier, sondern die Thiere sind herabgekommene Menschen! Alle bisherigen Modificationen der Abstammungslehre nahmen übereinstimmend an, dass die Entwicklung der organischen Welt im Grossen und Ganzen eine fortschreitende war (wobei natürlich viele Rückschritte im Einzelnen nicht ausgeschlossen waren). MICHELIS dagegen zeigt uns, dass vielmehr umgekehrt der gewöhnliche und vorherrschende Gang der organischen Entwicklung der rück-schreitende ist, und dass die einzelnen, daneben vorkommenden Fortschritte nicht viel zu bedeuten haben.

Wir brauchen wohl kaum darauf hinzuweisen, wie schön diese Degenerations-Theorie mit den Thatsachen der Völkergeschichte oder der sogenannten „Weltgeschichte“ stimmt, die ja auch ein Theil der organischen Entwicklungsgeschichte ist. Haben wir armen Menschenkinder uns doch schon so weit von dem paradiesischen Urzustande unserer engelreinen Stammeltern Adam und Eva entfernt, dass wir schon seit längerer Zeit Kleider tragen und Häuser bauen, ja sogar lesen und schreiben können (vergl. oben HIS, S. 15). Später hat dann unsere traurige Entartung durch die Erfindung der Buchdruckerkunst und anderer Teufelskünste mit beschleunigter Geschwindigkeit zugenommen; und endlich sind wir jetzt schon so weit herunter gekommen, dass wir tagtäglich die höllischen Erfindungen der Eisenbahnen und Telegraphen, der Mikroskope und Teleskope benützen!

Wie schade, dass AGASSIZ diese herrliche Degenerations-Theorie von MICHELIS, diese wirklich auf den Kopf gestellte Descendenz-Theorie nicht gekannt hat. Er wäre dann vielleicht doch

noch zu derselben bekehrt worden. Denn offenbar verträgt sie sich viel besser mit der Schöpfungsgeschichte des Moses, mit der Lehre vom Sündenfall, von der Erbsünde u. s. w., als mit der sogenannten „Möblirungs-Theorie“ von AGASSIZ, nach welcher der Schöpfer am Ende jeder geologischen Periode, seines Spielzeugs müde, die Welt in Trümmer schlug und dann die restaurirte Erde von Neuem möblirte, neue (vollkommnere!) Schöpfungs-Ideen in neuen Thier- und Pflanzenformen verkörperte. (Vergl. die Natürl. Schöpfungsgesch. S. 56—64.) Da mithin die neue, anthropocentrische Degenerations-Theorie von MICHELIS die Aussicht eröffnet, den Mosaiken Schöpfungs-Mythus in einer überraschenden (wenn auch etwas gezwungenen!) Weise mit der Darwin'schen Descendenz-Theorie auszusöhnen und zu verkuppeln, so steht ihr vielleicht noch eine grosse Zukunft bevor; besonders wenn die wirklich vorhandenen Degenerations- und Rückbildungs-Phänomene übertrieben dargestellt, als allgemein gültige „Gesetze“ aufgefasst, und auch überall dort gesucht werden, wo sie gar nicht vorhanden sind. Hat doch kürzlich ein phantasiereicher jüngerer Zoologe alles Ernstes die Behauptung aufgestellt, dass die bekannte Descendenz-Reihe der Chordonier, Acranier, Cyclostomen und Fische umgekehrt aufgefasst werden müsse, und dass durch zunehmende Entartung und Rückbildung aus den Fischen die Cyclostomen, aus diesen der Amphioxus und aus letzterem die Tunicaten entstanden seien<sup>1)</sup>. Wenn wir diese stufenweise Degeneration mit consequenter Logik noch etwas weiter verfolgen, so werden wir uns leicht überzeugen, dass die Fische durch Rückbildung aus den Amphibien, wie diese aus den Säugethieren entstanden sind. Innerhalb dieser letzteren Classe ist es dann auch leicht nachzuweisen, dass die Monotremen von den Beutelthieren, diese letzteren von den Affen und die Affen von den Menschen abstammen. Aber nicht allein die Affen, nein, auch alle anderen Säugethiere sind solchergestalt heruntergekommene Seitenlinien des Menschen; und nicht allein die Säugethiere, sondern auch alle anderen Wirbelthiere sind im Grunde zuletzt degenerirte Menschenkinder! Sie alle sind (— natürlich in Folge des Sündenfalls! —) durch fortgehende Entartung und Rückbildung aus heruntergekommenen Menschen entstanden; Stück für Stück haben sie ihre menschlichen Attribute eingebüsst; erst die Sprache, dann den Gehirnbalken (corpus callosum), später die Milchdrüsen und die Haare. Bis zu den Fischen heruntergekommen,

1) ANTON DOHRN, Der Ursprung der Wirbelthiere und das Princip des Funktionswechsels. Leipzig 1875.

haben sie als Cyclostomen auch noch die Arme und Beine, sowie die Kiemenbogen und Kiefer aufgegeben; ja der unselige Amphioxus, der die schwersten Verschuldungen auf sich lud, hat schliesslich sogar den Kopf verloren! Rein und fleckenlos steht in der ganzen Schöpfung nur der sündenfreie Adam da, der Urtypus des vollkommenen Wirbelthieres, der vom Schöpfer „nach seinem Bilde“ geschaffen wurde!

Dass sich MICHELIS bei diesem Schöpfungsakte den Schöpfer als einen wirklichen, leibhaftigen Organismus vorstellt, geht unter anderen aus folgender merkwürdigen Stelle hervor: „So können wir überhaupt die ganze Naturerscheinung als ein Gewordenes aus einem indifferenten chaotischen Stoffe nur innerhalb eines daseienden Organismus verstehen. Um mich über diesen Urganismus an dieser Stelle, wo ich diesen Punkt nur berühre, nicht erkläre, mit der Kühnheit des Propheten auszudrücken: Gott der Schöpfer ist der Mutterschooss der Natur, des Kosmos.“ (Haeckelologie, p. 37, 38.)

Bei diesem tiefsinnigen Grundgedanken der neuen Schöpfungsgeschichte von MICHELIS ist es gewiss sehr zu bedauern, dass derselbe den wichtigsten Punkt „nur berührt, nicht erklärt“ hat. Auch bekenne ich, dass es mir trotz angestregten Nachdenkens darüber und trotz wiederholter aufmerksamer Lectüre der „Haeckelologie“ nicht gelungen ist, vollkommen über den Zusammenhang seiner Gedankenreihe klar zu werden und die ganze mystische Tiefe seiner umgestülpten Descendenz-Theorie vollkommen zu ergründen. Wahrscheinlich liegt das an der „unnatürlichen inneren Verrenkung des Denkens“, an welcher ich nun schon seit fünfzehn Jahren leide, nämlich seit der ersten Lectüre von DARWIN's Hauptwerk; vielleicht auch an dem „senilen Marasmus“, bis zu welchem nach der Ueberzeugung des katholischen Priesters die Kraft des Denkens im neuen Deutschen Reiche überhaupt herabgekommen ist. Das Urtheil hierüber muss ich dem geneigten Leser selbst überlassen und ebenso die Entscheidung darüber, ob MICHELIS' „theistische“ Lehre von der überall rückschreitenden Entwicklung würdiger und erhebender ist, als unsere „pantheistische“ Theorie von der fortschreitenden Entwicklung, wie sie im Monismus der Gegenwart zum geläuterten Ausdruck gelangt ist.

Nachdem ich auf diesen Blättern in WILHELM HIS und ALEXANDER GOETTE ein Paar Gegner bekämpft habe, die mir vermöge ihrer starken empirischen Rüstung vorzugsweise gefährlich erschienen; nachdem ich sodann in LOUIS AGASSIZ und FRIED-



RICH MICHELIS ein zweites Paar Feinde zu schlagen gesucht habe, welche vermöge der mystischen Verquickung von Entwicklungsgeschichte und Kirchendogma einen verwirrenden Einfluss in weiteren Kreisen ausüben können, liegt es vielleicht nahe, mich noch wider ein drittes Gegner-Paar zu wenden, welches unter den zahlreichen Feinden der heutigen Entwicklungsgeschichte in das Vordertreffen sich gedrängt hat, nämlich ALBERT WIGAND und ADOLF BASTIAN. Indessen gestehe ich, dass ich weder Lust noch Musse finde, den unglaublichen und wirklich gehäuften Unsinn, den diese beiden Schriftsteller der Entwicklungsgeschichte in den Weg gelegt haben, fortzuräumen. Auch ist das dicke Buch von ALBERT WIGAND: „Der Darwinismus und die Naturforschung NEWTON's und CUVIER's“ (1874), sowie desselben Autors „Genealogie der Urzellen“<sup>1)</sup> (1872) bereits von dem trefflichen, um die Förderung der Descendenz-Theorie hochverdienten Zoologen GUSTAV JAEGER in Stuttgart gründlich analysirt und richtig gewürdigt worden<sup>2)</sup>. Ebenso hat HERMANN MÜLLER in Lippstadt (der Bruder von FRITZ MÜLLER-DESTERRO und der Verfasser des ausgezeichneten Werkes über „die Befruchtung der Blumen durch Insecten“, Leipzig 1873) eine treffliche Kritik des WIGAND'schen Buches in der Jenaer Literatur-Zeitung gegeben (No. 17, vom 25. April 1874).

Die Widerlegung eines der furchtbarsten Gegner der heutigen Entwicklungsgeschichte, ADOLF BASTIAN, überlassen wir diesem selbst. Jeder klar denkende und naturwissenschaftlich gebildete Leser, der in einem der zahlreichen Bücher dieses vielgereisten Ethnographen seine Angriffe auf die Descendenz-Theorie mit Aufmerksamkeit liest, wird sich durch einiges Nachdenken darüber leicht selbst das entsprechende Urtheil bilden. Das neueste, gegen die heutige Entwicklungsgeschichte gerichtete Werk von ADOLF BASTIAN ist betitelt: „Schöpfung oder Entstehung. Aphorismen zur Entwicklung des organischen Lebens“ (Jena 1875). An hochgradiger, wenn auch unfreiwilliger Komik seine übrigen Clown-Leistungen fast übertreffend, ist es denjenigen Lesern zu empfehlen, welche durch die Unke von GOETTE und durch die

---

1) Die vollkommen sinnlose und lächerliche Genealogie der Urzellen von WIGAND hat meines Wissens keinen einzigen Anhänger gefunden. Indessen scheint mir GOETTE, wenn er dann und wann von „Descendenz-Theorie“ spricht, eine ähnliche Vorstellung im Sinne zu haben.

2) GUSTAV JAEGER, In Sachen Darwin's, insbesondere contra Wigand. Ein Beitrag zur Rechtfertigung und Fortbildung der Umwandlungslehre. Stuttgart 1874.

„Haeckelologie“ von MICHELIS noch nicht genug erheitert sein sollten. Im Uebrigen verweise ich auf das, was ich im Vorworte zur III. Auflage der „Natürlichen Schöpfungsgeschichte“ über BASTIAN bemerkt habe <sup>1)</sup>).

Doch genug des Kampfes! Freuen wir uns des Sieges, den die durch DARWIN herbeigeführte Reform der Entwicklungsgeschichte bereits errungen hat, und schreiten wir, unbeirrt von den Angriffen der Gegner, rüstig fort auf dem neu geöffneten Wege, der uns zu dem klar vor Augen liegenden Ziele unserer Wissenschaft hinführt. Angesichts der Triumphe, welche die heutige Entwicklungsgeschichte bereits in kühnem Siegeslaufe erworben hat, konnte EDUARD STRASBURGER kürzlich mit Recht sagen: „Wie man sich der Descendenz-Theorie gegenüber auch verhalten mag, so lässt sich doch die Thatsache nicht bestreiten, dass bereits unter dem Einflusse derselben die biologischen Wissenschaften in ganz neue Bahnen eingetreten sind. Dieser ihrer neuesten Entwicklung durch die Descendenz-Theorie verdanken die Naturwissenschaften nunmehr auch den Einfluss, den sie auf alle Gebiete des menschlichen Denkens auszuüben beginnen. Mit Spannung folgt die ganze, geistig geweckte Welt heute ihren Fortschritten und die auf naturwissenschaftlicher Basis entwickelten philosophischen Systeme erfreuen sich einer beispiellosen Theilnahme. Dieses Bewusstsein ist es auch, das uns zu immer neuer Thätigkeit begeistert, und wenn wir Wochen und Monate der mühsamsten Erforschung einer einzelnen, scheinbar noch so untergeordneten Thatsache opfern müssen, so regt uns doch ununterbrochen der Gedanke an, es handle sich hier um die Fundamente, auf denen der höchste Bau sich aufzurichten habe <sup>2)</sup>.“

Darf ich schliesslich noch mit wenigen Worten andeuten, wie sich nach meiner Auffassung die verschiedenen Aufgaben der heutigen Entwicklungsgeschichte auf ihre Zweige zu vertheilen haben, so glaube ich, unter Beziehung auf die in der Anthropogenie (S. 18) gegebene erste Tabelle, Folgendes hauptsächlich hervor-

1) Vergl. auch das Nachwort dazu in der V. Auflage (S. XXXII—XXXIV). Allerdings ist ADOLF BASTIAN schon vor mehreren Jahren (in der Neujahtsnummer des Berliner „Magazin für Literatur des Auslandes“) als der wieder erstandene ALEXANDER HUMBOLDT und als der wahre Heiland der Naturwissenschaft verherrlicht worden. Es ist aber zu fürchten, dass diese Prophezeiung durch das Werk über „Schöpfung oder Entstehung“ nicht in Erfüllung geht.

2) EDUARD STRASBURGER, Ueber die Bedeutung phylogenetischer Methoden für die Erforschung lebender Wesen. Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft. 1874, Bd. VIII, S. 56.

heben zu müssen. (Vergl. die beiden Tabellen am Schlusse dieser Blätter.) Beide Hauptzweige der Biogenie (oder der organischen Entwicklungsgeschichte im weitesten Sinne!), erstens die Ontogenie als individuelle Biogenie, und zweitens die Phylogenie als palaontologische Biogenie, werden von den beiden Hauptzweigen der Biologie, nämlich von der Morphologie und von der Physiologie im Auge behalten und gepflegt werden müssen; und dies gilt natürlich ebenso in der Botanik, wie in der Zoologie und Anthropologie.

Nun war aber die bisherige Entwicklungsgeschichte fast ausschliesslich das Verdienst der Morphologie, der Wissenschaft von den organischen Formen. Hingegen hat sich die eigentliche Physiologie (im heutigen Sinne), als die Wissenschaft von den organischen Functionen, um die Entwicklungsgeschichte nur sehr wenig, ja grösstentheils gar nicht gekümmert. Wie ich schon in der Anthropogenie (S. 15, 131) gelegentlich hervorhob, hat die Physiologie sich bisher ernstlich weder mit den Functionen der Entwicklung, noch mit der Entwicklung der Functionen beschäftigt; und fast Alles, was wir darüber wissen, ist den Arbeiten der Morphologen, nicht der Physiologen zu verdanken<sup>1)</sup>. Trotzdem leuchtet es ein, dass die Entwicklungsgeschichte der Functionen für die Physiologie dieselbe Bedeutung besitzt, wie diejenige der Formen für die Morphologie. Die erstere spaltet sich ebenso wie die letztere in einen ontogenetischen und einen phylogenetischen Theil; und beide Theile sind hier sowie dort durch das biogenetische Grundgesetz innig verbunden. Es wird demnach die physiologische Entwicklungsgeschichte (die wir kurzweg Physiogenie nennen können) vor Allem die Entwicklung der organischen Functionen zu untersuchen haben. Als Physiontogenie (oder Physiogenie im engeren Sinne), als Keimesgeschichte der Functionen, wird sie den Entwicklungsgang der Lebensthätigkeiten während des individuellen Lebens ins Auge fassen; z. B. die Entwicklung der Ernährungsthätigkeiten, insbesondere der Circulation, der Excretion beim Embryo, die physiologischen Beziehungen des Nahrungsdotters zum Keime,

---

1) Als rühmliche Ausnahme unter den Physiologen ist hier ERNST BRÜCKE in Wien hervorzuheben, der sowohl direct als indirect die Entwicklungsgeschichte vielfach gefördert hat. Hierdurch, wie durch die Kenntniss und Berücksichtigung der Morphologie überhaupt, hat sich dieser berühmte Physiologe einen viel weiten biologischen Gesichtskreis erworben, als er sonst den meisten Physiologen der Gegenwart und besonders der Schule von LUDWIG zukommt.



die Entwicklung des Seelenlebens und der Sprache beim Kinde u. s. w. Hier wird auch der Physiologie des Wachstums eine sehr bedeutende Aufgabe zufallen; und BAER's „allgemeinstes Resultat: Die Entwicklungsgeschichte des Individuums ist die Geschichte der wachsenden Individualität in jeglicher Beziehung“ — wird hier seine physiologische Geltung erlangen.

Noch weniger cultivirt im Ganzen als diese Physiogenie des Individuums ist der zweite Hauptzweig der physiologischen Entwicklungsgeschichte, nämlich die Stammesgeschichte der Functionen, die wir kurzweg Physiophylie nennen wollen. Diese „Phylogenie der Lebensthätigkeiten“ ist allerdings in einzelnen kleinen Partien sehr weit ausgebildet. Vor Allen ist hier die Phylogenie der menschlichen Sprache zu nennen, wie sie gegenwärtig das Hauptziel der vergleichenden Sprachforschung bildet. Wenn gegenwärtig die Vertreter dieser höchst interessanten Wissenschaft sich bemühen, die historischen Veränderungen der Sprache in den einzelnen Stämmen nachzuweisen und z. B. den genetischen Zusammenhang der verschiedenen Zweige und Aeste des indogermanischen Sprachstammes in Form eines wirklichen Stammbaumes darzustellen (ganz analog den blastophyletischen Stammbäumen der Zoologie und Botanik), so offenbart damit die comparative Linguistik ihren eigentlichen Charakter als „Phylogenie der Sprache“, als ein Zweig der Physiophylie, mithin als eine echte Naturwissenschaft. Auch ein grosser Theil der Culturgeschichte fällt in diese Kategorie. Welche ungeheure Ausdehnung zeigt uns aber dies noch so wenig bebaute Gebiet, wenn wir bedenken, dass jede Lebensthätigkeit, jede physiologische Function bei den Thieren und Pflanzen ebenso wie beim Menschen ihre eigene Geschichte hat, dass eine Jede sich „historisch entwickelt“ hat! Welches interessante Object der Forschung bietet da z. B. die Phylogenie (oder genauer die Physiophylie) der Bewegungen! Wie anziehend und lehrreich gestaltet sich diese Aufgabe allein innerhalb der Wirbelthierreihe, wo der aufrechte Gang des Menschen zunächst zurückzuführen ist auf die kletternde Locomotion der baumbewohnenden Affen, weiterhin auf die Bewegungsform der übrigen landbewohnenden Säugethiere, die auf allen Vieren laufen. Diese ist wieder ererbt von den Amphibien, die ihrerseits theils laufen, theils schwimmen, und die aus den wasserbewohnenden Dipneusten und Fischen hervorgegangen sind. Bei diesen letzteren wird sich dann die Ruderbewegung der Flossen als die Urform der Locomotion herausstellen, aus welcher auch die Ortsbewegung des Menschen ursprünglich hervorgegangen ist.

Doch das sind wissenschaftliche Disciplinen der Zukunft, bei deren selbständigem Aufbau die phylogenetische Speculation ebenso kühn als vorsichtig, ebenso umfassend als kritisch die Masse von werthvollen empirischen Materialien zu verwerthen haben wird, welche ihr von verschiedenen anderen Wissenschaften in so reichem Maasse geboten werden. Zunächst wird noch diese Physiophylie, ebenso wie die Physiontogenie, zum grössten Theile im engsten Zusammenhange mit der morphologischen Entwicklungsgeschichte, mit der Morphogenie bleiben. Denn wie die Morphologie überhaupt erst der Physiologie den Boden bereitet und die festen Handhaben geliefert hat, wie die jüngere Physiologie sich erst spät von der älteren Anatomie emancipirt und abgelöst hat, so wird die Physiogenie zu selbständiger Wirksamkeit erst viel später gelangen, wenn die Morphogenie das ungeheure Material, dass ihr jetzt vorliegt, erst mehr erfasst und bewältigt haben wird. Bis jetzt ist die Wissenschaft, die wir kurzweg „Entwicklungsgeschichte“ nennen, eben zum grössten Theile nur Biogenie der Formen, nur Morphogenie gewesen.

Die Morphogenie, diese „morphologische Entwicklungsgeschichte“, ist in ihren beiden Hauptzweigen, wie bekannt, ebenfalls höchst ungleichmässig entwickelt. Der bei weitem grösste Theil von der ganzen umfangreichen Literatur der Entwicklungsgeschichte betrifft bloss die individuelle „Keimesgeschichte der Formen“ oder die Morphontogenie (Morphogenie im engeren Sinne). Dagegen haben wir die paläontologische „Stammesgeschichte der Formen“, die Morphophylie, erst ernstlich in Angriff genommen, seitdem uns die neu erstandene Descendenz-Theorie und das biogenetische Grundgesetz den Schlüssel dazu geliefert haben. Sowohl die paläontologische als die individuelle Entwicklungsgeschichte der Formen wird sich weiterhin in vier verschiedene Zweige spalten, entsprechend den vier verschiedenen Stufen der organischen Individualität, die sich beim Thiere ebenso wie bei der Pflanze unterscheiden lassen, nämlich Plastide, Idorgan, Person und Stock<sup>1)</sup>.

1) Die vier Hauptstufen der organischen Individualität, die ich hier unterscheide, habe ich näher begründet im ersten Bande meiner Monographie der Kalkschwämme (§. 89—125). In der generellen Tectologie (im dritten Buche der generellen Morphologie, Bd. I, S. 239—374) hatte ich sechs Stufen unterschieden. Indessen sind zwei derselben, die Antimeren und Metameren nicht als selbstständige, den vier anderen Stufen gleichwerthige Kategorien beizubehalten, sondern dem „Idorgan“ unterzuordnen (Kalkschwämme, Bd. I, S. 103). Die vier Stufen, welche die Botaniker von der pflanzlichen Individualität unterscheiden, sind im Wesentlichen dieselben: 1) Zelle, 2) Organ, 3) Spross und 4) Stock.

Die Morphontogenie (oder die Morphogenie im engeren Sinne), die „Keimesgeschichte der Formen“ wird demgemäss in vier verschiedene Zweige zerfallen, die auch bereits thatsächlich, bald mehr bald weniger bestimmt, von vielen Autoren unterschieden worden sind; nämlich: Entwicklungsgeschichte der Zellen (und Gewebe), der Organe, der ganzen Personen, und der Stöcke. Den ersten Zweig, der als Ausgangspunkt für das Verständniss der ganzen Morphogenie gelten muss, bildet die Histogenie (schärfer wohl als „Plastidogenie“ zu bezeichnen), die Keimesgeschichte der Plastiden, der Cytoden und Zellen, und der aus diesen zusammengesetzten Gewebe. Dieser Specialzweig beginnt von der neueren Histologie mit vielem Eifer in Angriff genommen zu werden. Viel mehr cultivirt aber, und unter allen Zweigen der Morphogenie am weitesten ausgebildet ist der zweite derselben, die Organogenie, oder die Keimesgeschichte der Organe; sie ist bisher so vorwiegend von den Embryologen betrieben worden, dass sie oft als „Entwicklungsgeschichte“ schlechtweg, im engsten Sinne bezeichnet wurde. Ebenfalls sorgfältig ist im Ganzen der dritte Zweig, die Blastogenie oder die Keimesgeschichte der Personen erforscht; dahin gehört bei den höheren Thieren die sogenannte „Entwicklungsgeschichte der Leibesform“; bei den niederen Thieren die Geschichte der Metamorphosen, des Generationswechsels u. s. w. Zu der letzteren gehört theilweise auch schon der vierte Zweig, die Cormogenie oder die Keimesgeschichte der Stöcke; im engeren Sinne wäre diese nur bei den stockbildenden Pflanzen und Thieren, bei den Spongien, Hydroiden, Korallen, Tunicaten u. s. w. zu suchen; im weiteren Sinne aber können wir auch die individuelle Entwicklungsgeschichte der aus freien Personen zusammengesetzten socialen Individualitäten darunter verstehen, der Familien, Gemeinden, Staaten u. s. w. Das ist ein Theil der Oekologie und der Social-Wissenschaft.

Während diese vier Zweige der individuellen Morphogenie bereits mehr oder weniger als selbständige Disciplinen der Entwicklungsgeschichte anerkannt sind, werden die entsprechenden vier Zweige der paläontologischen Morphogenie sich diese Anerkennung erst zu erringen haben. Doch ist es schon jetzt klar, dass auch diese Morphophylie (oder eigentlich „Morphophylogenie“), diese wahre „Stammesgeschichte der Formen“ sich ebenfalls entsprechend den vier verschiedenen Individualitätsstufen in vier Zweige gliedern muss. Von diesen ist der erste Zweig, die Histophylie oder die Stammesgeschichte der Zellen und der



aus ihnen zusammengesetzten Gewebe, noch fast gar nicht bearbeitet. Einen Ausgangspunkt für dieselbe bietet die Gastraea-Theorie; reiches Material dafür liegt in der noch wenig geordneten „vergleichenden Histologie“. Dagegen ist bereits ausserordentlich weit entwickelt der zweite Zweig, die Organophylie, die Stammesgeschichte der Organe; denn das Meiste was die „vergleichende Anatomie“ bisher erstrebt hat, war im Grunde nichts Anderes. Freilich geschah das grösstentheils unbewusst; erst seit Kurzem verfolgt sie ihr phylogenetisches Ziel mit vollem Bewusstsein. Ähnliches gilt vom dritten Zweige, von der Blastophylie oder der Stammesgeschichte der Personen; denn deren Aufgabe fällt zusammen mit derjenigen des „Natürlichen Systems“, das uns gegenwärtig als Stammbaum gilt. Der beste Theil der ungeheuren Arbeit, die auf das Ziel eines „natürlichen Systems“ der organischen Formen gerichtet war, verfolgte unbewusst die zusammenhängende Stammesgeschichte der Person-Formen. Theilweise gilt das auch noch vom vierten Zweige, von der Cormophylie, der Stammesgeschichte der Stöcke; im engeren Sinne wäre diese bloss bei den stockbildenden Thieren und Pflanzen zu suchen; im weiteren Sinne könnte man darunter auch die Entwicklungsgeschichte der aus freien Personen zusammengesetzten socialen Verbände, der Familien, Gemeinden, Staaten u. s. w. verstehen. Das ist ein grosser Theil der Völkergeschichte, der sogenannten „Weltgeschichte“.

Alle diese verschiedenen Zweige der Entwicklungsgeschichte, die jetzt noch theilweise weit auseinander liegen und die von den verschiedensten empirischen Erkenntnisquellen ausgegangen sind, werden von jetzt an mit dem steigenden Bewusstsein ihres einheitlichen Zusammenhanges sich höher entwickeln. Auf den verschiedensten empirischen Wegen wandelnd und mit den mannichfaltigsten Methoden arbeitend, werden sie doch alle auf ein und dasselbe Ziel hinstreben, auf das grosse Endziel einer universalen monistischen Entwicklungsgeschichte. Dabei wird aber der philosophische Weg für alle derselbe sein: der Doppelweg der Induction und Deduction. Alle diese Zweige der Entwicklungsgeschichte werden beständig der nothwendigen Wechselwirkung sich bewusst bleiben müssen, in welcher die empirische und die philosophische Forschung sich ergänzen, und welche CARL ERNST BAER mit den Worten bezeichnet hat:

Beobachtung und Reflexion.

---

## **Anhang:**

### **Z w e i T a b e l l e n**

zur Uebersicht über die verschiedenen Hauptgruppen der organischen Entwicklungs-Erscheinungen und über die entsprechenden Hauptzweige der organischen Entwicklungsgeschichte.

---

# Erste Tabelle: Uebersicht über die Hauptgruppen der organischen Entwickelungs-Erscheinungen.

<p>A.</p> <p>Erste Hauptgruppe der organischen Entwickelungs-Erscheinungen:</p> <p><b>Ontogenesis.</b></p> <p>Phaenomene der individuellen Entwickelung.</p>	<p>I.</p> <p><b>Morphogenesis.</b></p> <p>Individuelle Entwickelung der organischen Formen (der Individuen aller vier Kategorien).</p> <p>II. <b>Physiogenesis.</b> Individuelle Entwickelung der Lebensthätigkeiten oder der physiologischen Functionen (vom Beginne bis zum Ende der individuellen Existenz).</p>	<p>1. <b>Histogenesis.</b> Individuelle Entwickelung der Plastiden (Cytoden und Zellen) und der daraus zusammengesetzten Gewebe.</p> <p>2. <b>Organogenesis.</b> Individuelle Entwickelung der Organe und der daraus zusammengesetzten Organ-Systeme und Apparate.</p> <p>3. <b>Blastogenesis.</b> Individuelle Entwickelung der Personen (in ihrer Gesamtform und äusseren Erscheinungsweise). Ontetische Entwickelung der einzelnen „Species“.</p> <p>4. <b>Cormogenesis.</b> Individuelle Entwickelung der Stöcke oder Cormen (sowie der aus Personen zusammengesetzten socialen Individualitäten höheren Ranges: Familien, Gemeinden, Staaten).</p>
<p>B.</p> <p>Zweite Hauptgruppe der organischen Entwickelungs-Erscheinungen.</p> <p><b>Phylogenesis.</b></p> <p>Phaenomene der paläontologischen Entwickelung.</p>	<p>I.</p> <p><b>Morphophytesis.</b></p> <p>Paläontologische Entwickelung der organischen Formen (der Stämme oder Phylen).</p> <p>II. <b>Physiophytesis.</b> Paläontologische Entwickelung der Lebensthätigkeiten oder der physiologischen Functionen (vom Beginne der Generationen-Reihe bis zur Gegenwart).</p>	<p>1. <b>Histophytesis.</b> Paläontologische Entwickelung der Plastiden (Cytoden und Zellen) und der daraus zusammengesetzten Gewebe.</p> <p>2. <b>Organophytesis.</b> Paläontologische Entwickelung der Organe und der daraus zusammengesetzten Organ-Systeme und Apparate.</p> <p>3. <b>Blastophytesis.</b> Paläontologische Entwickelung der Personen (in ihrer Gesamtform und äusseren Erscheinungsweise). Phyletische Entwickelung der stammverwandten „Species“-Reihen.</p> <p>4. <b>Cormophytesis.</b> Paläontologische Entwickelung der Stöcke oder Cormen (sowie der aus Personen zusammengesetzten socialen Individualitäten höheren Ranges: Familien, Gemeinden, Staaten).</p>



## Zweite Tabelle: Uebersicht über die Hauptzweige der organischen Entwicklungsgeschichte.

A. Erster Haupt- zweig der Biogenie oder der orga- nischen Ent- wickelungs- geschichte: <b>Ontogenia.</b> Individuelle Entwicklungs- geschichte.	I. <b>Morphogenia.</b> Keimesgeschichte der Formen, oder individuelle Ent- wickelungsge- schichte der or- ganischen Indivi- duen aller vier Kategorien.	{ 1. <b>Histogenia.</b> Keimesgeschichte der Plasti- den (Cytoden, Zellen, Gewebe). Gewöhn- lich kurzweg als „Entwicklungsgeschichte der Gewebe“ bezeichnet. 2. <b>Organogenia.</b> Keimesgeschichte der Or- gane (Organ-Systeme und Apparate). Der am weitesten ausgebildete Theil der bis- herigen Entwicklungsgeschichte. 3. <b>Blastogenia.</b> Keimesgeschichte der Per- sonen (in ihrer Gesamtforn). Sogenannte „Entwicklungsgeschichte der Leibesform“, gut ausgebildet. 4. <b>Cormogenia.</b> Keimesgeschichte der Stöcke oder Cormen (sowie der Familien, Gemein- den, Staaten). Wenig bearbeitet. Hierher ein Theil der Oekologie und Sociologie.
II. <b>Physiogenia.</b> Keimesgeschichte der Functionen oder in- dividuelle Entwicklungsgeschichte der Lebensthätigkeiten (vom Beginne bis zum Ende der individuellen Existenz).		

B. Zweiter Haupt- zweig der Biogenie oder der orga- nischen Ent- wickelungs- geschichte: <b>Phylogenia.</b> Paläontologische Entwicklungs- geschichte.	I. <b>Morphophyllia.</b> Stammesge- schichte der Formen, oder paläontologische Entwickelungs- geschichte der stammverwandten Formengruppen.	{ 1. <b>Histophyllia.</b> Stammesgeschichte der Pla- stiden (Cytoden, Zellen, Gewebe). Fast noch gar nicht bearbeitet. 2. <b>Organophyllia.</b> Stammesgeschichte der Or- gane. Sehr weit entwickelt. Unbewusst ein Hauptobject der „vergleichenden Ana- tomie“. 3. <b>Blastophyllia.</b> Stammesgeschichte der Per- sonen. Sehr weit entwickelt. Unbewusst ein Hauptobject der „Natürlichen System- atik“. 4. <b>Cormophyllia.</b> Stammesgeschichte der Stöcke (Familien, Gemeinden, Staaten). Noch wenig bearbeitet. Hierher ein grosser Theil der Völkergeschichte.
II. <b>Physiophyllia.</b> Stammesgeschichte der Functionen oder pa- läontologische Entwicklungsgeschichte der Lebensthätigkei- ten (vom Beginne der Generationen-Reihe bis zur Gegenwart).		

---

Druck von Ed. Frommann in Jena.

---

Im Verlage von Hermann Dufft in Jena erscheint:

**JENAER LITERATURZEITUNG,**  
IM AUFTRAGE DER UNIVERSITÄT JENA HERAUSGEGEBEN  
VON  
**ANTON KLETTE.**

Wöchentlich eine Nummer von 2—2 $\frac{1}{2}$  Bogen. Preis pro Quartal 6 Mark.

Die Zeitschrift hat sich bei ihrem Inslebentreten die Aufgabe gestellt, die neuen Erscheinungen der einheimischen und ausländischen Literatur durch competente und mit ihrer Namensunterschrift für die abgegebenen Urtheile einstehende Gelehrte einer unparteiischen Kritik zu unterziehen. Der vollständig vorliegende erste Jahrgang (über welchen ein systematisch geordnetes Inhaltsverzeichniss apart und gratis zur Verfügung steht) sowie der sich dem Abschlusse nähernde zweite liefern den besten Beweis, in welcher Weise die Literaturzeitung ihre Aufgabe erfasst und gelöst hat. Es wird dem Leser ein alle Zweige der Wissenschaft umfassendes Gesamtbild der literarischen Production aus den letzten Jahren geboten, und zwar nicht nur in kurz andeutenden oberflächlichen Referaten, sondern in wirklich eingehenden, dem ganzen Inhalt des Werkes gerecht werdenden Recensionen, deren viele sowohl wegen ihrer Ausführlichkeit und ihres wissenschaftlichen Werthes, als auch wegen des grossen Ansehens ihrer Urheber von geradezu epochemachender Bedeutung geworden sind.

Das jedem Jahrgang hinzuzufügende Inhaltsverzeichniss giebt der Literaturzeitung zugleich den Charakter eines, die wichtigere Literatur systematisch verzeichnenden Nachschlagebuches. Als solches erhält das Organ auch in Zukunft namentlich für Bibliotheken um so mehr einen bleibenden Werth, als die den beurtheilten Schriften vorausgeschickte Titelwiedergabe und Beschreibung vermöge einer durchaus eigenartigen Akribie und Vollständigkeit für eine wichtige bibliographische Quelle, gleichsam für einen zeitgenössischen Ebert oder Brunet gelten darf.

Jede Nummer der Zeitschrift bringt als Anhang eine „Bibliographie“, in welcher aus den officiellen Organen die Erscheinungen des deutschen, englischen, französischen, italienischen, holländischen u. s. w. Buchhandels, soweit sie ein allgemeines Interesse für sich in Anspruch nehmen dürfen, verzeichnet werden. Ebendasselbst finden Dissertationen und Programme, sowie andere wissenschaftliche Gelegenheitsschriften, falls sie der Redaction eingesandt werden, regelmässig Aufnahme.

Ferner veröffentlicht die Literaturzeitung möglichst frühzeitig am Anfange eines jeden Studiensemesters die Vorlesungsverzeichnisse sämtlicher deutschen Universitäten, systematisch geordnet und mit Angabe der Stundenzahl u. s. w. versehen.

Bestellungen auf die Literaturzeitung nehmen alle Buchhandlungen und Postanstalten entgegen. Ebenso sind noch Exemplare des ersten und zweiten Jahrganges zum Preise von à 24 Mark, sowie Probenummern gratis durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes, und vom Verleger direkt zu beziehen.



## **I n h a l t.**

	Seite
Ziele und Wege der heutigen Entwicklungsgeschichte. Von Ernst Haeckel . . . . .	1—100

---

Im Verlage von **Hermann Dufft** in **Jena** ist erschienen:

### **Kant und Darwin.**

Ein Beitrag zur Geschichte der Entwicklungslehre

von

**Fritz Schultze.**

1875. 279. gr. 8<sup>o</sup>. broch. Preis 4 M., geb. 5 M.

Diese Schrift stellt eine Thatsache fest, welche bisher kaum beachtet ist: dass nämlich die Hauptgedanken der heutigen Entwicklungslehre in dem Geiste unseres grössten deutschen Philosophen bereits empfangen waren und nach Geburt rangen. Allen denen, welche sich mit dem Studium Kant's befassen, wird diese Schrift ein willkommener Beitrag zur Beförderung des Verständnisses der kritischen Philosophie sein. Den Anhängern der Entwicklungslehre wird es ein hohes Interesse gewähren, zu sehen, wie nahe Kant bereits dem steht, was man heute als Darwinismus bezeichnet; den Gegnern der Entwicklungstheorie werden besonders die Einwendungen Kant's gegen die Theorie von Wichtigkeit sein.

---

1/2  
2/7/6  
ch

2

Jenaische Zeitschrift

für

# NATURWISSENSCHAFT

herausgegeben

von der

medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft  
zu Jena.

---

**Zehnter Band.**

Neue Folge, Dritter Band.

II. Supplement-Heft.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium  
der Universität Jena.

---

**J e n a ,**

Verlag von Hermann Dufft.

1876.

Zusendungen an die Redaction erbittet man durch die Verlagsbuchhandlung.  
Ausgegeben am 30. September 1876.





# Mittheilungen

aus dem

## chemischen Laboratorium

der

Universität Jena.

---

Jena,

Verlag von Hermann Dufft.

Sm 1876.



# Inhalt.

	Seite
Dr. August Taubert, Beiträge zur Kenntniss des salzsauren Acroleins. . . . .	1
A. Geuther, Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung . . . . .	24
Dr. Franz Meissner, Ueber mehrbasische Verbindungen der Säuren des Stickstoffs . . . . .	26
Dr. A. L. Ponndorf, Zur Kenntniss der unterphosphorigen Säure . .	45
Dr. Georg Klien, Ueber die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Trichloressigsäure . . . . .	63
Derselbe, Ueber die Darstellung des Monochlor-Diaethoxyl-Aethan .	67
Dr. H. Werner, Ueber die Einwirkung verschiedener Körper auf Nitroaethan . . . . .	70
Dr. O. Krey, Zur Kenntniss der gechlorten Acetale u. einige ihrer Abkömmlinge . . . . .	84
Dr. E. Chambon, Zur Kenntniss des Phosphoroxybromchlorids . . .	92
Derselbe, Ueber die Einwirkung von Phosphoroxaethylverbindungen auf Phosphorchloride und phosphorige Säure. . . . .	97
A. Geuther, Ueber einige bei der Umsetzung von Phosphorverbindungen statthabende nähere Vorgänge . . . . .	104
Derselbe, Ueber die Constitution der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure . . . . .	116
Derselbe, Ueber die Constitution der Phosphorbromchloride und über „Moleculverbindungen“ im Allgemeinen . . . . .	128
Dr. E. Laufer, Beiträge zur Kenntniss des Epichlorhydrins . . . .	141





# Beiträge zur Kenntniss des salzsauren Acrolëins.

Von

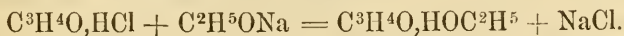
**Dr. Aug. Taubert.**

Das zu den vorliegenden Versuchen dienende salzsaure Acrolëin, das, wie bekannt, mit dem Epichlorhydrin metamer ist, ist nach dem bekannten Verfahren dargestellt worden, welches darin besteht, trockenes Salzsäuregas zu gut gekühltem, möglichst gereinigtem Acrolëin zu leiten. Um nicht ein beim Aufbewahren unter Wasser oder nachherigen Trocknen über Schwefelsäure sich gelb bis dunkelbraun färbendes Präparat zu gewinnen, ist nöthig, es sogleich nach seiner Darstellung durch oft wiederholtes Waschen mit Wasser von der anhaftenden Salzsäure zu befreien und es unter Wasser, welches von Zeit zu Zeit zu erneuern ist, aufzubewahren. Nur auf diese Weise gelingt es, das salzsaure Acrolëin unzersetzt und mit weisser Farbe zu erhalten, welche sich auch beim Trocknen über Schwefelsäure bis zur beginnenden Zersetzung kaum merklich verändert.

---

## I. Salzsaures Acrolëin und alkoholhaltiges Natrium- alkoholat.

Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf salzsaures Acrolëin konnte möglicherweise unter Bildung von Natriumchlorid ein Körper entstehen, welcher an Stelle des Chlors im salzsauren Acrolëin die Aethoxylgruppe enthielte:



Von diesem Körper, welcher wie eine Verbindung von Acro-

lëin mit Aethylalkohol zusammengesetzt sein würde, darf nun, so weit die Untersuchungen reichen, mit ziemlicher Bestimmtheit angenommen werden, dass er bei der stattgehabten Einwirkung wirklich entstanden sei, aber freilich nur in verhältnissmässig geringer Menge neben mehreren anderen Producten.

Das zu dem Versuche verwandte alkoholische Natriumalkoholat war in dem Verhältniss von 1 Theil Natrium zu 9 Theilen absolutem Alkohol im Wasserstoffströme dargestellt worden; das salzsaure Acrolëin hatte so lange über Schwefelsäure gestanden, bis es anfang, sich zu zersetzen, also als trocken angesehen werden konnte. Von dem Natriumalkoholat wurde immer ein geringer Ueberschuss angewandt, als erforderlich war, um alles Chlor des salzsauren Acrolëins in Natriumchlorid umzusetzen.

Werden beide Körper bei gewöhnlicher Temperatur zusammengegeben, so ist keine Einwirkung zu bemerken, aber das Erwärmen im Wasserbade reicht hin, dieselbe rasch vor sich gehen zu lassen. Wird das Wasserbad, auf welchem, ohne das Wasser selbst zu berühren, der die beiden Substanzen enthaltende Kolben ruht, der seinerseits mit umgekehrtem Kühler verbunden ist, bis zum Sieden des Wassers erhitzt, so tritt bald eine lebhafte Einwirkung ein. Die beiden Körper schmelzen zu einer gelben bis braunen Flüssigkeit, welche leicht, unter ziemlichem Schäumen, in's Sieden geräth, wobei dann eine reichliche Ausscheidung von Natriumchlorid statthat. Bei angewandten 40 Grammen salzsauren Acrolëins und der sich darauf berechnenden Menge von alkohol. Natriumalkoholat bedurfte es etwa eines 4 bis 5stündigen Kochens, um die Reaction vollständig zu Ende zu führen und eine vermehrte Ausscheidung von Kochsalz nicht mehr bemerken zu lassen.

Nach Beendigung der Einwirkung wurde zunächst der dabei frei gewordene Alkohol aus dem Wasserbade abdestillirt; derselbe war rein und enthielt kein anderes flüchtiges Product. Die von Alkohol möglichst befreite Flüssigkeit wurde nun mit ziemlich vielem Wasser versetzt. Dabei wird ein sehr dickflüssiger, braun bis schwarz gefärbter Körper, je nach der weissen oder dunkleren Farbe des angewandten salzsauren Acrolëins, ausgefällt, welcher sich am Boden ansammelt. Die übrige Flüssigkeit scheidet sich in zwei Schichten, in eine untere wässerige und eine obere ölige Schicht; die erstere ist von rothbrauner, die letztere von hellgelber Farbe. Die beiden oberen Flüssigkeiten von dem am Boden sich ansammelnden, dickflüssigen Körper durch Decantiren zu trennen, gelingt sehr schwierig, da letzterer beim Nachspülen mit Wasser



sehr leicht zum Theil mit hinweggeführt wird. Es muss deshalb das Decantiren mit grösster Vorsicht ausgeführt werden und ist es rathsam, die letzten Partien anhängenden öligen Productes durch Ausziehen mit Aether, worin letzteres löslich ist, wegzunehmen. Sollte indess ein Theil des Körpers hinweggespült werden, so übt dieses sonst keinen Einfluss auf den Fortgang der Operation aus und wird er, wie im Weiteren ausführlicher erwähnt werden wird, später leicht wieder gewonnen.

Zunächst wurde nun die auf der wässerigen Lösung schwimmende ölige Schicht näher in's Auge gefasst. Das Oel wurde, als es sich nach einigem Stehen vollständig über der alkalischen, wässerigen Lösung angesammelt hatte, durch Abheben davon getrennt, nun abermals mit vielem Wasser versetzt und dann mit diesem destillirt, denn Vorversuche hatten ergeben, dass es seiner Hauptmenge nach mit Wasserdämpfen übergeht. Um gefährliches, stossweises Kochen zu vermeiden, ist es rathsam, die Destillation bei Gegenwart eines Papierschnittzels vorzunehmen.

Zuerst geht mit dem überdestillirenden Wasser ein Körper über, welcher schon im vorgelegten Kühler erstarrt. Dieser letztere muss deshalb so lange mit heissem Wasser gefüllt werden, als die übergehenden Oeltropfen in der gut gekühlten Vorlage noch zu einer farblosen, krystallinischen Masse erstarren; findet dies nicht mehr statt, so ist die Vorlage zu wechseln und das in den Kühlapparat gegebene heisse Wasser durch kaltes zu ersetzen.

In ziemlich reicher Menge destillirt nun mit Wasser ein farbloses, in Wasser unlösliches, ziemlich dickflüssiges Oel über, welches einen angenehmen, fruchtartigen Geruch verbreitet und sich am Boden der Vorlage ansammelt oder doch, wenn es als grosse Tropfen auf der Wasseroberfläche schwimmt, bei leichtem Schütteln sofort zu Boden sinkt.

Die Destillation muss fortgesetzt werden, bis keine Oeltröpfchen im übergehenden Wasser mehr zu bemerken sind. Die letzten Partien des mit Wasserdämpfen übergehenden Oeles sind verhältnissmässig schwer damit destillirbar. Als mit Wasserdämpfen nicht übergehend bleibt zurück ein sehr dickflüssiger, an den Glaswänden haftender, in Wasser unlöslicher Körper, von rother bis brauner Farbe.

Die ölige Flüssigkeit, welche sich, wie eben beschrieben, beim Versetzen der entstandenen Producte mit Wasser als leichteste Schicht absonderte und welche ausser nach dem angeführten Verfahren auch noch leicht durch Ausziehen mit Aether von den

übrigen Körpern (dem an Boden sich ansammelnden, dickflüssigen und der wässerigen, alkalischen Flüssigkeit) getrennt werden kann, war also durch Destillation mit Wasserdämpfen in 3 verschiedene Producte, welche mit den auf einander folgenden Buchstaben: A, B, C, bezeichnet werden mögen, zerlegt worden.

A, ist das zuerst übergelende Product, welches im Kühler, oder wenn dieser heiss gehalten wird, in der gekühlten Vorlage erstarrt.

B, wurde als farblose, ölige Flüssigkeit gesammelt, und

C, blieb als mit Wasserdämpfen nicht destillirender Körper zurück.

Der leichteren Uebersicht halber möge an dieser Stelle sogleich hinzugefügt werden, welche anderen Producte noch bei der Einwirkung von alkoholischem Natriumalkoholat auf salzsaures Acrolöin entstanden sind.

D, wurde beim Ansäuern der alkalischen, wässerigen Lösung mit Salzsäure als ein dunkelgelber, harzartiger Körper flockig ausgeschieden und

E, ist eine in der vom Harz durch Filtration getrennten wässerigen Flüssigkeit als Natriumsalz enthaltenen Säure.

Endlich ist unter

F, noch das Product zu erwähnen, welches sogleich beim Versetzen der neuentstandenen Producte mit Wasser sich ausschied und als sehr dickflüssiger Körper am Boden ansammelte.

Das mit

## A

bezeichnete, mit Wasserdämpfen zuerst übergelende, krystallinisch erstarrende Product wurde von dem wenigen, ihm beigemischten ölförmigen Körper durch wiederholte Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt.

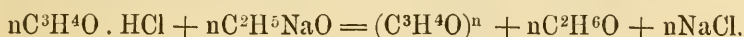
Seinen Eigenschaften und seinem Verhalten nach konnte es nichts Anderes, als Metacrolöin sein, die bekannte polymere Modification des Acrolöins, welche von Geuther und Cartmell<sup>1)</sup> zuerst dargestellt wurde. Es bildet farblose, lang nadelförmige Krystalle, besitzt einen angenehmen, gewürzigen Geruch und einen erst kühlenden, dann etwas brennenden Geschmack. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser; aus seiner alkoholischen Lösung wird es durch Wasser ausgeschieden. Con-

---

<sup>1)</sup> Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 112, p. 6.

concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure lösen es unter Entwicklung von Acrolëindämpfen; wird letztere Säure kalt und mässig concentrirt angewandt, so geräth das Metacrolëin dabei in eine lebhaft rotirende Bewegung. Beim Erhitzen geht es in gewöhnliches Acrolëin über. Sein Schmelzpunkt liegt bei 50°, sein Erstarrungspunkt bei 47°. Alle diese Eigenschaften besass auch das Product A.

Demnach ist die Einwirkung von Natriumalkoholat auf salzsaures Acrolëin, wenn das Metacrolëin überhaupt ein primäres Umsetzungsproduct ist, theilweise analog der des Kaliumhydroxyds. Der Hergang verläuft dann nach der Gleichung:



Das zweite mit Wasserdämpfen überdestillirende Product, welches mit

### B

bezeichnet worden ist, stellt, wie schon erwähnt, eine farblose, ölige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit dar. Sie besitzt einen scharfen und zugleich bitteren Geschmack, der gewürzige Geruch erinnerte sofort an den des Metacrolëins, von welcher Verbindung es also noch beigemischt enthielt.

Da von diesem Product erwartet wurde, dass es der Hauptsache nach wohl die durch Auswechslung des Chlors im salzsauren Acrolëin gegen die Oxäthylgruppe entstehende Verbindung sei, so wurde dasselbe, als es nach der Destillation mit Wasserdämpfen vom Wasser durch Abheben befreit und dann durch längeres Stehen über Schwefelsäure vollständig getrocknet war, zunächst analysirt.

0,3307 Gramme Substanz lieferten:

$OH^2 = 0,2510$  Gr., entspricht

$H = 0,02778$  Gr. = 8,4 pC.

$CO^2 = 0,75515$  Gr., entspricht

$C = 0,20595$  Gr. = 62,3 pC.

Das Ergebniss einer zweiten Analyse war:

0,2445 Gr. Substanz lieferte:

$OH^2 = 0,1876$  Gr., entspricht

$H = 0,02084$  Gr. = 8,5 pC.

$CO^2 = 0,5468$  Gr., entspricht

$C = 0,14899$  Gr. = 60,9 pC.

Diese beiden Analysen ergaben freilich von der Formel der gesuchten Substanz weit abweichende Resultate, denn die Verbindung

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{C H.OC}^2\text{H}^5 = \text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^2 \\ \text{C}^{\text{O}} \\ \text{H} \end{array}$$

verlangt :		gefunden	
		I.	II.
C <sup>5</sup> = 60	58,8	62,3	60,9
H <sup>10</sup> = 10	9,8	8,4	8,5
O <sup>2</sup> = 32	31,4	—	—
	<hr/> 102		
	100,0.		

Die Resultate der obigen Analysen in Verbindung mit dem Geruch der Substanz nach Metacrolëin, welches 64,3 pC. Kohlenstoff und 7,1 pC. Wasserstoff enthält, zeigten, dass der analysirte Körper ein Gemenge sei von der Aethoxylverbindung und Metacrolëin. Um diese beiden Körper von einander zu trennen, wurde zunächst, auf frühere Erfahrungen gestützt, die fractionirte Destillation mit Wasserdämpfen versucht. Von dem in drei Portionen gesammelten Destillate wurde das erste, leichtest übergehende und das letzte, schwerst übergehende Product vom Wasser befreit, über Schwefelsäure vollständig getrocknet und dann der Verbrennung unterworfen.

a) Die Analyse des mit Wasserdämpfen leichtest übergehenden Productes ergab 8,0 pC. Wasserstoff und 62,1 pC. Kohlenstoff,

b) die Analyse des mit Wasserdämpfen schwerst übergehenden Productes ergab 9,2 pC. Wasserstoff und 59,8 pC. Kohlenstoff.

Die aus beiden Analysen resultirenden Zahlenwerthe zeigen deutlich die Richtigkeit der ausgesprochenen Vermuthung, denn die Zusammensetzung des zuerst übergehenden Destillates nähert sich mehr der des Metacrolëins, während die des zuletzt übergehenden Productes mehr derjenigen der Aethoxylverbindung nahe kommt. Eine vollständige Trennung schien mir auf diese Weise aber nicht möglich.

Ein Versuch, das Metacrolëin durch Auskrystallisirenlassen beim Stehen in Winterkälte von dem flüssigen Körper zu trennen, führte gleichfalls nicht zu dem gewünschten Ziele; ein Theil des Metacrolëins krystallisirte zwar aus und konnte durch vorsichtiges Abgiessen der Flüssigkeit von dieser getrennt werden, aber ein nicht unbeträchtlicher blieb immerhin noch in Lösung.



Auch ein Versuch, das Metacrolëin durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure, welche es bekanntlich in Acrolëin umsetzt, zu entfernen, misslang, denn unter starker Entwicklung von Acrolëindämpfen wurde die ganze Substanz zersetzt.

Es blieb nun noch übrig, zu versuchen, ob die gesuchte Substanz durch Destillation für sich etwa von dem ihm beigemischten Metacrolëin zu reinigen sei. War die Aethoxylverbindung überhaupt unverändert destillirbar, so war die Möglichkeit einer Trennung beider Körper gegeben; denn bekanntlich ist das Metacrolëin in der Hitze nicht beständig, sondern geht, indem der Siedepunkt fortgesetzt bis  $170^{\circ}$  steigt, in Acrolëin über. Dieses letztere war dann leicht durch fractionirte Destillation wegzunehmen oder konnte verdunsten gelassen werden.

Zwei Vorversuche, mit geringen Quantitäten angestellt, ergaben, dass der gesuchte Körper destillirbar sei, wenn auch jedenfalls unter einiger Zersetzung. Unter reicher Entwicklung von Acrolëindämpfen beginnt die Destillation des Gemisches, indem das Thermometer je nach der geringeren oder grösseren Menge der angewandten Substanz bis mehr oder weniger nahe an  $170^{\circ}$  steigt oder diese Temperatur noch etwas überschreitet. Im weiteren Verlaufe der Destillation, welche am vortheilhaftesten in einem Destillationskölbchen vorgenommen wird, verringert sich die Entwicklung von Acrolëindämpfen mehr und mehr. — Nach dem Stehen über Schwefelsäure war das Destillat, welches zunächst noch stark den Geruch nach Acrolëin besass, als ein neues, eigenartiges Product, wie es im Laufe der Untersuchung noch nicht beobachtet worden war, zu erkennen. Dem Geruche nach erinnerte es weder an Acrolëin, noch an Metacrolëin. Eine mit einer sehr geringen Menge der durch Destillation erhaltenen neuen Substanz vorgenommene Analyse ergab einen um 2 pC. zu geringen Kohlenstoffgehalt, aber richtigen Wasserstoffgehalt. Es wurden nun 22 Gr. der öligen Mischsubstanz im mit umgekehrtem Kühler verbundenen Destillationskölbchen erhitzt. Der Siedepunkt stieg rasch bis  $170^{\circ}$  und dann eine Zeit lang bis  $185^{\circ}$ ; um  $170^{\circ}$  blieb er lange unverändert stehen. Es schien deshalb vortheilhaft, das Erhitzen zum Sieden öfters zu unterbrechen (etwa nach je einviertelstündigem Kochen) und das gebildete Acrolëin, welches in bedeutenden Mengen entwickelt wurde und im vorgelegten, umgekehrten Kühler sich condensirte, durch vorsichtiges Erhitzen über freiem Feuer bis  $110^{\circ}$  wegzunehmen. Diese Operation wurde wiederholt fortgesetzt, bis der Siedepunkt der zurück-

gebliebenen Flüssigkeit nicht mehr  $170^{\circ}$  erreichte, sondern ein stetiges Fallen desselben stattfand.

Als nach mehrstündigem Kochen das Sinken des Thermometers eintrat, also angenommen werden durfte, dass alles Metacrolëin in Acrolëin übergeführt sei, waren, als die geringe Menge der im Destillationskölbchen zurückgebliebenen Substanz noch einige Zeit erhitzt wurde, immer erneute Mengen von Acrolëindämpfen zu bemerken, während innerhalb des Restes der Substanz sich eine beginnende Verkohlung zeigte. Diese erneute Bildung von Acrolëin, auch bei Abwesenheit von Metacrolëin, konnte keinen andern Grund haben, als dass das gesuchte Product beim Erhitzen, unter Acrolëinentwicklung, sich selbst zerlege, welche Annahme auch durch spätere Versuche bestätigt wurde.

Das Product  $C^3H^4O.H.OC^2H^5$  konnte nunmehr nur in dem bis  $110^{\circ}$  übergegangenen Destillate enthalten sein, oder wenn es zersetzt worden war, musste letzteres die Zersetzungsproducte enthalten. Das Destillat wurde aus dem Wasserbade destillirt, wobei nur der kleinere Theil, welcher ein über  $100^{\circ}$  siedendes Product darstellte, zurückblieb.

Die aus dem Wasserbade übergegangene Portion wurde noch einmal vorsichtig aus ersterem destillirt, um zu sehen, ob sie nur aus Acrolëin oder aus diesem und Alkohol, den Zersetzungsproducten des gesuchten Körpers, bestehe. Letzterer fand sich indess nicht vor, denn die ganze Flüssigkeit ging bei  $53^{\circ}$  über, während nur in den harzartigen Zustand verändertes Acrolëin zurückblieb.

Der aus dem Wasserbade nicht übergegangene Theil wurde nun über freiem Feuer destillirt. Das Thermometer stieg, unter Entwicklung bedeutender Mengen von Acrolëindämpfen, ziemlich rasch bis  $120^{\circ}$ , weit minderrasch dann bis  $140^{\circ}$ , wobei eine Entwicklung von Acrolëin kaum mehr zu bemerken war. Das zwischen  $120^{\circ}$  und  $140^{\circ}$  übergegangene Destillat wurde sogleich durch nochmalige Destillation zu rectificiren gesucht und das übergehende Product in zwei Portionen aufgefangen, als eine zwischen  $120^{\circ}$  und  $130^{\circ}$ , und als eine zwischen  $130^{\circ}$  und  $140^{\circ}$  übergehende. — Im Destillationskölbchen blieb ein braungefärbter, über  $140^{\circ}$  siedender Rückstand zurück, welcher, wenn er weiter erhitzt wurde, unter raschem Steigen des Thermometers weitere Zersetzung zu erleiden schien.

Das zwischen  $130^{\circ}$  bis  $140^{\circ}$  übergehende Product, welches in geringerem Maasse den Geruch nach Acrolëin besass, als das zwischen  $120^{\circ}$  und  $130^{\circ}$  aufgesammelte, wurde über Schwefelsäure

gestellt, wobei der Acrolëingeruch bald verschwand, und dann analysirt.

0,2125 Gr. Substanz lieferten  
 $\text{OH}^2 = 0,1897 \text{ Gr.}$ , entspricht  
 $\text{H} = 0,02108 = 9,8 \text{ pC.}$

und

$\text{CO}^2 = 0,44105 \text{ Gr.}$ , entspricht  
 $\text{C} = 0,12029 \text{ Gr.} = 56,6 \text{ pC.}$

Da darnach die Substanz noch verunreinigt erschien, so wurde sie noch einmal rectificirt. Nach dem Stehen über Schwefelsäure, bis der Acrolëingeruch verschwunden war, wurde eine zweite Verbrennung vorgenommen.

0,2153 Gr. Substanz ergab:  
 $\text{OH}^2 = 0,1919 \text{ Gr.}$ , was  
 $\text{H} = 0,02132 \text{ Gr.} = 9,7 \text{ pC.}$  entspricht

und

$\text{CO}^2 = 0,4509 \text{ Gr.}$ , entspricht  
 $\text{C} = 0,12297 \text{ Gr.} = 57,1 \text{ pC.}$

berechnet	gefunden
$\text{C}^5$ 58,8	56,6      57,1
$\text{H}^{10}$ 9,8	9,8      9,7
$\text{O}^2$ 31,4	—      —

Die Resultate dieser beiden Analysen zeigen, dass auf die angegebene, wenn auch etwas langwierige Weise eine Trennung vom Metacrolëin möglich ist und dass sehr wahrscheinlich das bei etwa  $130^\circ$  destillirende Product die Aethoxylverbindung wirklich ist. Leider war nicht genug Material zur Verfügung, um eine weitere Reinigung versuchen zu können. Die Ausbeute an, so weit als eben beschrieben, gereinigter Substanz war verhältnissmässig sehr gering, sie betrug, auf die angewandte Menge salzsauren Acrolëins berechnet, nur 1,5 bis 2 pC.

Wenn die mitgetheilten Resultate aber noch Zweifel über die Existenz des Körpers  $\text{C}^3\text{H}^4\text{O} \cdot \text{H} \cdot \text{OC}^2\text{H}^5$  übrig lassen könnten, so ist die folgende Untersuchung jedenfalls im Stande, dieselben zu heben.

Wie nämlich weiter unten ausführlicher beschrieben ist, wird derselbe Körper erhalten bei der Destillation des bei der Einwirkung von alkoholischem Natriumalkoholat auf salzsaures Acro-

lön entstandenen, mit Wasserdämpfen nicht überdestillirenden Productes C.

Nachdem das erwähnte Destillat, worin die gesuchte Substanz enthalten sein konnte, mehrmals rectificirt und über Schwefelsäure vom Acrolön befreit und getrocknet war, wurde es analysirt.

0,2128 Gr. Substanz lieferten

$\text{OH}^2 = 0,1998$  Gr., entspricht

$\text{H} = 0,02209$  Gr. = 10,1 pC.

und

$\text{CO}^2 = 0,4503$  Gr., was

$\text{C} = 0,12445$  Gr. = 58,9 pC. entspricht.

Dieses Ergebniss stimmt also mit der Formel des Productes  $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^2$  überein.

berechnet	gefunden
$\text{C}^5$ 58,8	58,9
$\text{H}^{10}$ 9,8	10,1
$\text{O}^2$ 31,4	(31,0).
100,0	100,0.

Es ist somit nicht mehr zweifelhaft, dass die Umsetzung des Natriumalkoholats mit dem salzsauren Acrolön im Sinne der Bildung des Körpers  $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^2$  verläuft.

Zwar ist er bis jetzt in reinstem Zustande nur aus einem gleichzeitig neben ihm entstandenen Producte erhalten worden, indess ist eben dadurch doch, in Berücksichtigung der mitgetheilten Thatsachen, es kaum zweifelhaft, dass er neben Metacrolön auch im freien Zustande im Product B enthalten ist.

Was über die Eigenschaften und das Verhalten der Verbindung  $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^2$  ermittelt wurde, ist Folgendes:

Es ist eine farblose, nicht sehr dünnflüssige Flüssigkeit, die einen eigenthümlichen, aromatischen Grund besitzt, ihr Geschmack ist brennend, zugleich etwas bitter, sie ist leicht entzündlich und verbrennt mit schwach blauer, nicht leuchtender Flamme. Das ihm anfangs anhaftende und wenn auch nur wenig mit der Luft in Berührung kommende, sich oxydirende Acrolön ertheilt ihm eine schwach saure Reaction. Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether und Wasser. Sein spec. Gewicht wurde bei  $4^\circ \text{C}$ . zu 0,936 gefunden. Sein Siedepunkt liegt bei  $130^\circ$ . Er lässt sich, wie schon früher erwähnt worden ist, nicht ohne Zersetzung destilliren; bei Beginn des Erhitzens treten reichliche Acrolöndämpfe auf, während ein dickflüssiger braungefärbter Rückstand bleibt, welcher,



wenn er weiter erhitzt wird, unter raschem Steigen der Siedetemperatur theilweis verkohlt, indem er erst farblose, später gefärbte, bis jetzt nur in sehr geringer Menge erhaltene nicht untersuchte Destillationsproducte liefert.

---

Das dritte mit

C

bezeichnete Product, welches bei der Einwirkung von alkoholischem Natriumalkoholat auf salzsaures Acrolëin entstanden ist und mit Wasserdämpfen nicht überdestillirte, wurde mit Aether ausgezogen und diese ätherische Lösung mit Calciumchlorid möglichst zu entwässern gesucht. Bei der letzteren Operation muss sehr vorsichtig verfahren werden, da das in Aether gelöste Product mit Calciumchlorid eine Verbindung eingeht, welche als feines, weisses Pulver sich abscheidet. Es darf daher von dem Calciumchlorid nur so viel eingetragen werden, als es noch zerfliesst. Nach dem Entwässern wurde der Aether durch Destillation getrennt und der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet.

Er stellt eine sehr dickflüssige, ölige Flüssigkeit dar, von schwachem, eigenthümlichem Geruch, welcher weder an den des Acrolëins, noch an den des Metacrolëins erinnert. Der Körper ist stets etwas hellgelb bis rothbraun gefärbt. Er reagirt neutral; erst nachdem er kurze Zeit mit der Luft in Berührung geblieben ist, erzeugt er auf Lackmuspapier saure Reaction. Sein Geschmack ist sehr bitter; dies wird aber erst nach einigen Augenblicken recht wahrnehmbar. Er löst sich leicht in Aether und Alkohol, ist dagegen unlöslich in Wasser und Natronlauge; mit letzteren beiden lässt er sich ohne Veränderung kochen. Verdünnte Säuren wirken nicht auf ihn ein; von concentrirter Schwefel-, Salz- und Salpetersäure wird er gelöst, von ersterer unter starker Bräunung, von letzterer unter lebhafter Entwicklung rother Dämpfe; die Lösungen von Salz- und Salpetersäure sind dunkelgelb gefärbt.

Wiewohl dieser Körper mit Wasserdämpfen nicht überdestillirt, so ist er doch beim trockenen Erhitzen an der Luft bis 100° etwas flüchtig.

0,2543 Gr. Subst., vorher über Schwefelsäure wohlgetrocknet, verloren, als sie eine halbe Stunde lang bei 100° im Luftbade getrocknet wurden, indem sich Dämpfe von ähnlichem Geruch,

wie der der Substanz verbreiteten, 0,00625 Gr. = 2,5 pC. der angewandten Substanzmenge.

Die so getrocknete Substanz wurde analysirt.

0,24805 Gr. Subst. lieferten  
 $\text{OH}^2 = 0,1916$  Gr., entspricht  
 $\text{H} = 0,0213$  Gr. = 8,3 pC.

und an:

$\text{CO}^2 = 0,5457$  Gr., entspricht  
 $\text{C} = 0,14883$  Gr. = 60,0 pC.

Eine zweite Analyse, für welche die angewandte Substanz in derselben Weise wie oben getrocknet worden war, ergab:

0,2992 Gr. Subst. lieferten  
 $\text{OH}^2 = 0,2330$  Gr., entspricht  
 $\text{H} = 0,02588$  Gr. = 8,3 pC.

und

$\text{CO}^2 = 0,65575$  Gr., entspricht  
 $\text{C} = 0,17884$  Gr. = 59,8 pC.

Die aus beiden Analysen resultirenden Zahlenwerthe führen zu einer Verbindung, welche um einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff sich von dem vorherbeschriebenen Producte  $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^2$  unterscheiden würde, also zu einer solchen von der empirischen Formel:  $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^2$ .

	berechnet	gefunden
$\text{C}^5$	60,0	60,0    59,8
$\text{H}^8$	8,0	8,3    8,3
$\text{O}^2$	32,0	—    —
	<hr/> 100,0	

Obwohl nun die erhaltenen Resultate sich recht gut mit den verlangten Zahlenwerthen der Formel  $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^2$  vereinigen lassen, so bleibt es bis jetzt doch sehr zweifelhaft, ob dieser Körper eine dieser Formel entsprechende Verbindung wirklich sei, oder ob er aus einem Gemisch verschiedener Producte besteht, vielleicht aus dem Product  $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^2$  und einem harzartigen Körper, wie solche mehrere, als Abkömmlinge vom Acrolöin, zu existiren scheinen.

Wäre diese Substanz aber wirklich eine selbständige Verbindung und durch Oxydation des Productes  $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^2$  entstanden, so kann doch bis jetzt nicht erklärt werden, in welcher Weise diese Oxydation vor sich gegangen ist.

Seiner, aus den Analysen resultirenden empirischen Formel

nach, stimmt dieser Körper überein mit dem von Redtenbacher<sup>1)</sup> beschriebenen sog. acrylsauren Aethyloxyd, während im Uebrigen jedoch beide nichts mit einander gemein haben.

Dieser Körper erlangte aber schliesslich insofern eine wichtige Bedeutung, als, wie aus Früherem bekannt ist, bei seiner Destillation die Verbindung  $C^5H^{10}O^2$  im reinsten Zustande gewonnen wurde. Wird er nämlich der Destillation für sich unterworfen, so steigt das Thermometer, indem grosse Mengen von Acrolëin frei werden, rasch bis etwa  $110^\circ$  (bis  $100^\circ$  destillirt nur Acrolëin); von  $110^\circ$  ab ist das Steigen des Siedepunktes ein minder rasches, die Einwicklung von Acrolëindämpfen weit geringer und es destillirt bis  $150^\circ$  ein verhältnissmässig beträchtlicher Theil einer farblosen Flüssigkeit, welche der Hauptmenge nach aus der Verbindung  $C^5H^{10}O^2$  besteht, die daraus leicht durch Rectification zu erhalten ist. Achtet man besonders bei der Destillation darauf, dass die von  $140^\circ$  an siedenden Producte für sich gesammelt werden, so erhält man nach dem Stehen über Schwefelsäure die Verbindung  $C^3H^4O \cdot H \cdot OC^2H^5$  ganz rein, wie aus den Analysen ersichtlich ist.

Erhitzt man den bei der Destillation verbliebenen Rückstand des Körpers C weiter, so steigt der Siedepunkt, indem eine geringe Menge ebenfalls farbloser Flüssigkeit destillirt, stetig von  $150^\circ$  bis  $170^\circ$ ; von  $170^\circ$  ab folgen braungefärbte Destillationsproducte und bei  $180^\circ$  tritt zugleich Wasser auf. Als Rückstand beim Erhitzen bis  $190^\circ$  bleibt eine schwarze, verkohlte Masse.

Die höher als  $140^\circ$  siedenden Destillationsproducte konnten bisher einer Untersuchung nicht unterworfen werden.

---

## Das Product

### D

ist aus der von der ursprünglich öligen Schicht durch Abheben getrennten wässerigen, alkalischen Lösung gewonnen worden. Als diese Lösung, um sie auf das Salz einer organischen Säure, die möglicherweise bei der Einwirkung der beiden bekannten Körper entstanden sein konnte, zu untersuchen, mit Salzsäure angesäuert wurde, fiel ein dunkelgelber, flockiger, sich nach

---

<sup>1)</sup> Annal. der Chemie und Pharm., Bd. 47, p. 131.

einigem Stehen als voluminöse Masse am Boden ansammelnder Körper aus. Allen Anzeichen nach war er harzartiger Natur und durfte schon vor der näheren Untersuchung angenommen werden, dass er ein harzartiger Abkömmling des Acrolëins, wie deren früher schon mehrere beobachtet worden sind, sein würde. Diese Annahme wurde durch weitere Versuche bestätigt.

Um eine leichtere Vergleichung zu ermöglichen, möge in Kürze besonders zweier, früher beobachteten und näher beschriebenen Harze, welche sich vom Acrolëin herleiten, erwähnt werden: des Disacrylharzes von Redtenbacher<sup>1)</sup> und des von diesem nicht sehr abweichenden Harzacrolëins von Geuther und Cartmell.<sup>2)</sup>

Redtenbacher lässt das Disacrylharz unter den verschiedensten Umständen aus Acrolëin entstehen und giebt als charakteristische Merkmale desselben an:

Es ist lufttrocken ein weisser, pulveriger Körper, welcher bei 100° zu einer durchsichtigen, blassgelben Masse schmilzt, die nach dem Erkalten spröde wie Harz ist. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Aus weingeistiger Lösung scheidet es sich ohne Spuren von Krystallisation aus. Aus dieser Lösung wird es durch Wasser, aus alkalischer durch Säuren milchig abgeschieden. Die alkoholische Lösung reagirt sauer und giebt mit schweren Metallsalzen Niederschläge. Es ist schwer zu trocknen.

Das Harzacrolëin von Geuther und und Cartmell, welches erhalten worden ist, indem Acrolëin mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser in eine Röhre eingeschlossen, acht Tage lang bis 100° erhitzt wurde, stimmt grösstentheils mit dem Disacrylharz überein und unterscheidet sich hauptsächlich nur dadurch von ihm, dass es ausser in Alkohol und Aether auch in Wasser löslich ist und in seiner alkoholischen Lösung keine saure Reaction zeigt, sowie damit keine Fällung der schweren Metallsalze giebt. Das bei der Einwirkung von alkohol. Natriumalkoholat auf salzsaures Acrolëin nun entstandene, aus alkalischer, wässriger Lösung mit Salzsäure ausgefällte Harz stimmt in seinem Verhalten theils mehr mit dem einen, theils mehr mit dem andern der beiden vorgeschriebenen Harze überein.

Nachdem es auf dem Filter als dunkelgelb gefärbte Masse

---

<sup>1)</sup> Annal. der Chemie und Pharm., Bd. 47, p. 145.

<sup>2)</sup> Ebend., Bd. 112, p. 10.



gesammelt, sorgfältig ausgewaschen und durch längeres Stehen über Schwefelsäure getrocknet worden war, stellte es ein lockeres, lichtgelbes Pulver dar, welches einen schwach bittern Geschmack besitzt und, der Luft ausgesetzt, rasch wieder Wasser anzieht. Es ist leicht löslich in Alkohol und Alkalien, dagegen unlöslich in Wasser, sowie auch in Aether. Leicht löslich ist es auch in concentrirten Säuren; in Schwefelsäure bei geringem Erwärmen, indem Braunfärbung eintritt, in Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe. Von verdünnten Säuren wird es in der Kälte, sowie beim Kochen nicht verändert.

Beim Erhitzen für sich scheint es leicht verändert zu werden; bis  $100^{\circ}$  erhitzt, entweichen Dämpfe von schwachem, aber nicht acrolëinähnlichem Geruche. 0,2312 Gr. Substanz, welche durch wochenlanges Stehen über Schwefelsäure getrocknet worden war, verlor nach siebenstündigem Trocknen bei  $100^{\circ}$  an Gewicht 0,0117 Gr. Dieser Gewichtsverlust entspricht 5,1 pC. der angewandten Substanzmenge. Bei einer Temperatur von  $140^{\circ}$  schmilzt der Körper zu einer sich rasch bräunenden, schaumigen Masse; bei  $150^{\circ}$  fängt er an Acrolëindämpfe zu entwickeln, und noch höher für sich erhitzt treten flüssige, braungefärbte, schwer flüchtige Producte auf, während ein zurückbleibender Theil der ursprünglichen Substanz verkohlt.

Es wurden von dem Harze zwei Verbrennungen ausgeführt. Die zu der ersten Analyse verwandte Substanz war über Schwefelsäure getrocknet worden, bis sie an Gewicht nichts mehr verlor.

0,2060 Gr. Subst. lieferten

$\text{OH}^2 = 0,1564$  Gr., entspricht

$\text{H} = 0,01738$  Gr. = 8,2 pC.

und an

$\text{CO}^2 = 0,4857$  Gr., entspricht

$\text{C} = 0,13246$  Gr. = 64,2 pC.

Die zur zweiten Verbrennung angewandte Substanz wurde, wie oben mitgetheilt ist, sieben Stunden lang bei  $100^{\circ}$  getrocknet, wobei, indem sie sich nur leicht bräunte, Dämpfe entweichen und der Gewichtsverlust = 5,1 pC. der angewandten Substanz betrug.

0,2195 Gr. Subst. ergaben

$\text{OH}^2 = 0,1502$  Gr., entspricht

$\text{H} = 0,01669$  Gr. = 7,4 pC.

und an

$\text{CO}^2 = 0,5227$  Gr., entspricht

$\text{C} = 0,14255$  Gr. = 65,0 pC.

Diese Resultate stimmen beide nicht mit den von Redtenbacher für das Disacrylharz und den von Geuther und Cartmell für das Harzacrolëin gefundenen Zahlenwerthe überein, wohl aber mit der Zusammensetzung der Hexacrolsäure, von Claus, welche sich bei der Einwirkung von Silberoxyd und Wasser oder von alkoholischer Kalilösung auf Acrolëin bildet. Auch die sonstigen Eigenschaften, sowie seine Entstehungsweise lassen es wohl als zweifellos erscheinen, dass dieser Körper wirklich der Hauptsache nach diese Verbindung war:

berechnet	gefunden	
	über $\text{SO}^4\text{H}^2$ getr.	bei $100^\circ$ getr.
$\text{C}^{18} = 64,3$	64,2	65,0
$\text{H}^{24} = 7,1$	8,2	7,4
$\text{O}^6 = 28,6$	—	—
100,0		

Der unter

### E

angeführte Körper, welcher nach den Ausfällen des Harzes mit Salzsäure noch in der wässrigen Lösung enthalten war, ist eine an Natrium gebundene, bei der stattgehabten Einwirkung entstandene Kohlenstoffsäure.

Das Natriumsalz wurde zunächst von dem mitentstandenen Kochsalze zu befreien gesucht. Die durch das Ausfällen des Harzes angesäuerte Flüssigkeit wurde deshalb mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt, die Lösung schliesslich auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, das gepulverte Salzgemisch mit absolut. Alkohol ausgezogen (bis der Auszug nicht mehr gelb gefärbt erschien) und der Alkohol abdestillirt. Das rückständige Salz wurde wieder in möglichst wenig absol. Alkohol gelöst, filtrirt und der Alkohol abdestillirt, darauf in wenigem Wasser gelöst und mit Thierkohle von möglicherweise vorhandenem Farbstoff zu befreien gesucht; es behielt jedoch seine Färbung. Nach dem Behandeln mit Thierkohle wurde es wieder zur Trockne gebracht, nochmals in der kleinsten Menge absol. Alkohols aufgelöst, nach dem Abdestilliren des Alkohols wieder in wenigem Wasser gelöst, letzteres durch Erhitzen auf dem Wasserbade verdampft und das so getrocknete Salz zur Analyse vorbereitet.

Dasselbe stellt eine braune, amorphe, sehr hygroskopische Masse dar, welche sich leicht in Wasser, dagegen verhältnissmässig schwer in Alkohol löst. Als eine sehr geringe Menge desselben auf ein Uhrglas gebracht und mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt wurde, schied sich die Säure in öligen Tropfen ab, welche nur einen sehr schwachen Geruch verbreiteten. Ein Versuch, die Säure mit Wasserdämpfen zu destilliren ergab, dass sie damit nicht flüchtig ist.

Das zur Analyse zu verwendende Salz wurde nach dem Stehen über Schwefelsäure bei 120° getrocknet, bis es am Gewichte nichts mehr verlor.

0,4051 Gr. Subst. lieferten :

$\text{CO}^3\text{Na}^2 = 0,0975 \text{ Gr.}, \text{ entspr.}$

$\text{Na} = 0,0423 = 10,5 \text{ pC.}$

und

$\text{CO}^2 = 0,04047 \text{ Gr.}, \text{ entspr.}$

$\text{C} = 0,011038 \text{ Gr.} = 2,7 \text{ pC.}$

0,2039 Gr. Subst. ergaben :

$\text{OH}^2 = 0,1150 \text{ Gr.}, \text{ entspr.}$

$\text{H} = 0,01278 \text{ Gr.} = 6,23 \text{ pC.}$

und an

$\text{CO}^2 = 0,3701 \text{ Gr.}, \text{ entspr.}$

$\text{C} = 0,100936 = 49,5 \text{ pC.}$

Dazu noch der beim Natrium als Carbonat verbliebene Kohlenstoff = 2,7 pC.; ergibt einen Gesamtkohlenstoffgehalt von = 52,2 pC.

Die gefundenen Zahlenwerthe entsprechen am nächsten einem Salze von der Zusammensetzung  $\text{C}^9\text{H}^{13}\text{NaO}^4$ , d. h. dem Natrium-salz einer einbasischen Säure:  $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^4$ , welche aus 3 Mgt. Acrolëin und 1 Mgt. Wasser entstanden gedacht werden kann.

	berechnet		gefunden
$\text{C}^9 =$	108	51,9	52,2
$\text{H}^{13} =$	13	6,2	6,2
$\text{Na} =$	23	11,1	10,5
$\text{O}^4 =$	64	30,8	—

Enthielte das Salz noch 1 Mgt. Krystallwasser, so würde die Säure Triacrolsäure:  $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{O}^3$  sein.

Weitere Versuche konnten bisher nicht vorgenommen werden, da von dem Salze nur eine verhältnissmässig geringe Menge er-

halten worden war, die eine nähere Untersuchung, deren es noch bedarf, nicht gestattete.

Endlich ist noch als letztes, bei der Einwirkung von alkohol. Natriumalkoholat auf salzsaures Acrolëin entstandenes Product, der mit

## F

bezeichnete Körper zu erwähnen, welcher sogleich beim Versetzen der entstandenen Producte mit Wasser, als ein sehr dickflüssiger, mehr oder weniger dunkelgefärbter Körper ausfällt und sich am Boden des Gefässes ansammelt.

Seine Trennung von der ursprünglichen wässrigen, alkalischen Lösung und der obenaufschwimmenden öligen Schicht ist ziemlich schwierig. Nach vorgenommenem vorsichtigen Decantiren ist es am vortheilhaftesten, die dem Körper und dem Gefäss anhaftenden Spuren von dem öligen Producte mit Aether, worin er unlöslich ist, wegzunehmen. Spült man mit Wasser nach, so geht mit der entstehenden verdünnten alkalischen Lösung sehr leicht ein Theil des fraglichen Körpers hinweg. In fein vertheiltem Zustande sammelt er sich dann nach einigem Stehen theils bei der öligen Schicht, theils haftet er den Glaswänden an, so dass er durch vorsichtiges Abheben der alkalischen, wässerigen Lösung von letzterer getrennt werden kann. In diesem Falle wird er später bei dem Producte C wiedergefunden; er bleibt beim Destilliren mit Wasserdämpfen als mit diesen nicht überdestillirend bei C zurück und ist von diesem durch Behandeln mit Aether zu trennen, indem er in Aether unlöslich ist, während der Körper C sich darin löst. Ausser in Aether ist dieses Product auch in Wasser unlöslich, löslich ist es in Alkohol und Alkalien. Aus seiner alkoholischen Lösung wird es durch Wasser milchig, aus der alkalischen durch Säuren als gelbflockige Masse ausgeschieden. Beim trocknen Erhitzen entwickelt es Acrolëindämpfe. Jedenfalls ist es harzartiger Natur. Von einer weiteren Untersuchung dieses Körpers habe ich bis jetzt abgesehen.

---

## II. Salzsaures Acrolëin und alkoholfreies Natriumalkoholat.

---

Das zu diesem Versuche verwandte alkoholfreie Natriumalkoholat wurde in einer Röhre im Wasserstoffstrome durch Ein-



tragen von Natrium in absoluten Alkohol und nachheriges Erhitzen im Oelbade auf  $190^{\circ}$ , bis kein entweichender Alkohol mehr zu bemerken war, in einer Menge dargestellt, dass es gegen zuzufügende 10 Gr. salzsauren Aerolëins in geringem Ueberschuss vorhanden war. Nach dem Zusammengeben beider Körper wurde die Röhre zugeschmolzen und eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Dabei war der geringe Anfang einer Einwirkung zu bemerken, indem das vom salzs. Aerolëin berührte Alkoholat sich etwas bräunte. Bei weiterem, zweitägigen Erhitzen im Luftbade auf  $100^{\circ}$  bis  $105^{\circ}$  war aber die Einwirkung schon bis zur theilweisen Verkohlung fortgeschritten.

Beim Oeffnen der Röhre in der Flamme ergab sich ein bedeutender Druck eines mit grünesäuer Flamme brennbaren Gases (Chloräthyl?).

Der braunschwarze Röhreninhalt wurde der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei ein farbloser, ölig Körper übergieng, welcher in Wasser unlöslich war, in der Kälte zum Theil erstarrte und deutlich den Geruch nach Metacrolëin besass.

Bei näherer Untersuchung, soweit die geringe Menge der erhaltenen Substanz ausreichte, erwies dieses flüchtige Product sich als aus demselben Gemisch bestehend, welches die bei der Einwirkung von alkoholhaltigem Natriumalkoholat auf salzsaures Aerolëin entstanden war.

Aus dem kohligen Rückstande wurde nach der Destillation mit Wasserdämpfen durch Aether ein sehr dickflüssiger, rothgelb gefärbter, mit Wasserdämpfen nicht überdestillirender Körper ausgezogen, welcher seiner äusseren Beschaffenheit nach identisch sein könnte mit dem in Versuch I erhaltenen Producte C. Die nur sehr geringe Menge des erhaltenen Körpers liess indess eine genauere Untersuchung nicht zu.

Die wässrige, alkalische Salzlösung liess beim Ansäuern mit Salzsäure eine reichliche Menge eines gelben Harzes fallen, welches gleicher Natur zu sein scheint, als das in Versuch I erhaltene (D). Es löst sich, übereinstimmend mit jenem, in Alkohol und Alkalien, ist unlöslich in Aether und Wasser.

Da hieraus ersichtlich wurde, dass ein durch neu entstehende Verbindungen lohnendes Resultat, wie es bei der vorigen Einwirkung der Fall war, hier nicht erhalten werden konnte, so wurde von einer weiteren Untersuchung abgesehen.

### III. Salzsaurer Acrolöin und Phosphoroxchlorid.

Werden salzs. Acrolöin und Phosphoroxchlorid

a) in der Kälte (bei gewöhnlicher Temperatur)

zusammen gebracht, so wird ersteres in ziemlich reichlicher Menge in letzterem ohne Gasentwicklung gelöst, indem die entstehende Lösung sich etwas bräunt.

Eine Verbindung oder wesentliche Einwirkung der beiden Körper findet dabei aber nicht statt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann eine ölige, zähflüssige Substanz aus, welche schon ihrem äussern Ansehen nach als unverändertes salzsaurer Acrolöin zu erkennen ist. Der schwachgelb gefärbte, zähflüssige Körper wurde durch Auswaschen mit Wasser von der anhaftenden Salzsäure befreit und einige Zeit unter Wasser stehen gelassen. Nach kurzer Zeit ging er in den krystallinischen Zustand des salzsaurer Acrolöins über, worauf er vom Wasser getrennt zum Trocknen über Schwefelsäure gestellt wurde.

Er besass ganz den dem salzs. Acrolöin eigenthümlichen Geruch und Geschmack und denselben Schmelzpunkt von  $32^{\circ}$ . Auch sein Chlorgehalt ist derselbe wie der des salzs. Acrolöins, wie die folgenden Zahlen beweisen.

Das Ergebniss einer vorgenommenen Chlorbestimmung war:

0,16685 Gr. Subst. lieferten

$\text{Ag Cl}^2 = 0,2576 \text{ Gr.}$ , was an

$\text{Cl} = 0,0637 \text{ Gr.} = 38,2 \text{ pC.}$  entspricht.

Das salzsaurer Acrolöin verlangt: 38,2 pC. Chlor.

Das auf diese Weise wiedergewonnene salzsaurer Acrolöin zeichnet sich durch seine grössere Reinheit und Beständigkeit vor dem nach dem gewöhnlichen Verfahren erhaltenen aus. Während das letztere bei längerem Stehen über Schwefelsäure, nach vollständigem Trocknen, sich zersetzt, bleibt das aus der Lösung in Phosphoroxchlorid mit Wasser wieder ausgefüllte unverändert und zeigt selbst nach monatelangem Stehen keine Spur von Zersetzung.

Werden dagegen aber salzs. Acrolöin und Phosphoroxchlorid

b) in der Wärme

behandelt, so findet eine sehr lebhafte Einwirkung, unter reichlicher Entwicklung von Salzsäuregas, statt; schwach erwärmt,

kocht das Gemisch dann eine Zeit lang lebhaft von selbst weiter. Die Einwirkung schreitet bei fortgesetztem Erwärmen, dann unter Verkohlungs, bis zur gänzlichen Zersetzung der Körper fort.

---

#### IV. Salzsaures Acrolëin und Phosphorchlorür.

---

Beim Zusammenbringen von salz. Acrolëin und Phosphorchlorür

a) in der Kälte ist der Erfolg wesentlich derselbe, als bei Anwendung von Phosphoroxychlorid. Das erstere löst sich im Phosphorchlorür, ohne Gasentwicklung und ohne sich zu bräunen, in reichlicher Menge und wird auf Zusatz von Wasser, etwas gelb gefärbt, wieder ausgefüllt; nach vollständigem Auswaschen mit Wasser und einigem Stehen unter demselben erstarrt es wieder krystallinisch. Anfangs war neben dem Geruch des salzsauren Acrolëins noch ein eigenthümlicher Nebengeruch vorhanden, welcher aber beim Trocknen über Schwefelsäure sich allmählich verlor. Sein Schmelzpunkt wurde, wie bei dem im vorigen Versuch wiedergewonnenen, bei  $32^{\circ}$  gefunden.

b) in der Wärme ist das gegenseitige Verhalten von salz. Acrolëin und Phosphorchlorür ein kaum verschiedenes von dem in der Kälte. Beide Körper können einige Zeit im Sieden erhalten werden, ohne dass eine Veränderung oder Gasentwicklung zu bemerken wäre, erst nach längerem Kochen tritt eine schwache Gelbfärbung der Lösung ein. Als nach dem Erkalten Wasser hinzugefügt wurde, fiel das salz. Acrolëin unverändert, nur mit einem schwachen Nebengeruche behaftet, aus. Nach seiner Reinigung durch Waschen mit Wasser und nachherigem Trocknen über Schwefelsäure, wobei der Nebengeruch sich allmählich verlor, wurde sein Schmelzpunkt bestimmt und ebenfalls, wie in beiden vorhergehenden Versuchen, bei  $32^{\circ}$  gefunden.

Es zeichnete sich das unter a. u. b. erhaltene salzsaure Acrolëin ebenso wie das mit Phosphoroxychlorid behandelte durch seine Reinheit und Beständigkeit aus.

---

## V. Salzsäures Acrolëin und Alkohol.

Ueber Schwefelsäure getrocknetes salzs. Acrolëin und ganz wasserfreier Alkohol wurden in eine Röhre eingeschlossen und im Luftbade bis  $100^{\circ}$  erhitzt. Schon bei dieser Temperatur erfolgte eine Einwirkung; die Lösung färbte sich stark braun, dann schwarz, und es schied sich ein schwarzgefärbter, zusammenhängender, starrer Körper aus. Die Temperatur wurde dann erhöht bis  $140^{\circ}$  und so lange erhitzt, bis keine Veränderung mehr zu bemerken war.

Beim Oeffnen der Röhre ergab sich ein ziemlich starker Druck, indem ein mit grünesäumter Flamme brennendes Gas (Chloräthyl?) entwich.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der schwarzgefärbte Röhreninhalt mit Wasser in eine Kochflasche gegeben, um ein etwa mit Wasserdämpfen flüchtiges Product mit diesen überzudestilliren. Es war jedoch kein solches vorhanden.

Der dunkelfarbige Körper wurde nun mit Aether behandelt und dabei, so weit die angestellten Versuche reichen, in zwei Producte geschieden: in ein in Aether lösliches und in ein darin unlösliches.

Das im ätherischen Auszug enthaltene Product erschien, nachdem es vom Aether befreit worden war, als ein bei gewöhnlicher Temperatur fester, unter  $100^{\circ}$  zu einer sehr dickflüssigen Masse schmelzender Körper, von rothbrauner Farbe und eigenthümlichem Geruch. Ausser in Aether ist er noch in Alkohol löslich, unlöslich aber in Alkalien und Wasser. Aus der alkoholischen Lösung wird er mit Wasser als hellgelbe, flockige Masse ausgefällt.

Der beim Behandeln mit Aether als unlöslich zurückgebliebene, starre Körper ist ferner unlöslich in Alkohol, Alkalien, Wasser, in concentrirter Schwefel- und Salzsäure. Concentrirte Salpetersäure scheint ihn zu verändern, doch löst sie ihn nur sehr unvollständig.

Weitere Versuche sind bis jetzt über diese beiden Körper nicht angestellt worden.



Schliesslich mögen noch einige Notizen folgen über die Einwirkung von concentrirter Kaliumhydroxydlösung und von trockenem Kaliumacetat auf salzs. Acrolëin.

Wird concentrirte wässerige Kalilauge mit salzs. Acrolëin in ein Rohr eingeschlossen, so kann dies bis  $130^{\circ}$  erhitzt werden, ohne dass eine Veränderung des Röhreninhalts zu bemerken wäre. Erst bei einer Temperatur von  $140^{\circ}$  beginnen sich Spuren eines harzartig aussehenden Körpers auszuschcheiden. Bei  $150^{\circ}$  wird diese Ausscheidung etwas beschleunigt, geht aber immer noch verhältnissmässig sehr langsam von statten. Als über  $160^{\circ}$  erhitzt wurde, zersprang die Röhre.

---

Endlich wurde frischgeschmolzenes Kaliumacetat und trocknes salzs. Acrolëin, ersteres etwas im Ueberschuss, als erforderlich war, um alles Chlor im salzs. Acrolëin zu Natriumchlorid zu verbinden, mit Aether in ein Rohr eingeschlossen und von  $100^{\circ}$  an erhitzt. Allmählich wurde die Temperatur bis  $170^{\circ}$  gesteigert, aber es war keine Ausscheidung von Natriumchlorid zu bemerken; erst bei  $180^{\circ}$  trat eine deutliche Veränderung des Röhreninhalts ein. Er ist stark gebräunt und allem Anscheine nach hat reichliche Natriumchlorid-Ausscheidung stattgefunden.

Ob, wie erwartet werden konnte, ein Product entstanden ist, worin das Chlor des salzs. Acrolëins durch die Acetatgruppe ersetzt sein würde, muss erst die weitere Untersuchung entscheiden.

---

Die in vorstehender Arbeit beschriebenen Versuche wurden im hiesigen Univ.-Laboratorium ausgeführt. Ich fühle mich gedrungen, Herrn Prof. Geuther für seinen freundlichen Rath, den er mir dabei zu Theil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Jena, 1. März 1873.

---

## Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung

von

A. Geuther.

Die Versuche des Herrn Dr. Taubert haben als die wichtigsten Producte der Einwirkung von alkoholhaltigem Natriumalkoholat auf salzsaures Acrolëin ergeben:

1. Metacrolëin

2. Alkohol-Acrolëin,

d. h. die Verbindung  $C^5H^{10}O^2$ , in welcher an Stelle des Chlors im salzsauren Acrolëin Aethoxyl enthalten ist. Sie wird zu der Classe acetalartiger Verbindungen zu rechnen sein, welche die Aldehyde mit  $H.OC^2H^5$  (z. B. Alkohol-Chloral) zu bilden vermögen.

3. Eine Verbindung, für welche Taubert die Formel:  $C^5H^8O^2$  annimmt, weil seine analysirten Resultate sehr gut damit übereinstimmen. Allein, obgleich dies der Fall ist, so scheint mir diese Zusammensetzung für das sehr dickflüssige, ölige Product, das stets nur gelb bis braun gefärbt erhalten wurde, doch nicht die richtige zu sein.

Seine Zersetzung beim Erhitzen, vorzüglich in Acrolëin und Alkohol-Acrolëin, scheint mir vielmehr auf eine andere Zusammensetzung zu deuten, nämlich auf eine solche, wie sie die Verbindung dieser beiden daraus hervorgehenden Producte ergibt:  $2C^3H^4O + C^3H^4O.H.OC^2H^5 = C^{11}H^{18}O^4$ . Diese Formel verlangt allerdings etwas mehr Kohlenstoff, als die Analyse des Körpers ergeben hat, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, sie steht aber in einem einfachen genetischen Zusammenhang mit der Art seiner Entstehung und mit den angeführten Zersetzungsproducten

berechnet	gefunden
$C^{11} = 61,7$	60,0; 59,8
$H^{18} = 8,4$	8,3; 8,3
$O^4 = 29,9$	— —
100,0	

Käme ihm wirklich diese Formel zu, was ich dem Angeführten zufolge für sehr wahrscheinlich halte, so würde er ein analoges Product wie das Metacrolëin sein, nur dass an Stelle eines Mischungsgewichtes Acrolëins ein Mischungsgewicht Alkohol-Acrolëin bei seiner Bildung Theil genommen hätte. Beim Erhitzen zerfällt er, analog wie das Metacrolëin, welches nur Acrolëin giebt, in Acrolëin und Alkohol-Acrolëin, verhält sich also in der That wie ein Alkohol-Metacrolëin.

# Ueber mehrbasische Verbindungen der Säuren des Stickstoffs

von

**Dr. Franz Meissner.**

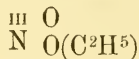
Die salpetrige Säure bildet bekanntlich meistens Salze, die sich von der Monhydroxyl-Salpetrigen Säure



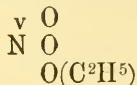
ableiten; es gibt jedoch auch Verbindungen einiger Metalle, die als Salze der Trihydroxyl-Salpetrigen Säure



aufzufassen sind. Man kennt bis jetzt aber nur eine Aethylverbindung dieser Säure, diejenige, welche sich von dem ersten Säuretypus ableitet, den sogenannten Salpeteräther:



Desgleichen ist von der Salpetersäure auch nur ein Aethyläther bekannt, der der Monhydroxyl-Säure:



hingegen kennt man nicht Aether der Tri- und Perhydroxyl-Säuren, obwohl es Metallsalze gibt, welche Verbindungen der beiden letzten Säuren darstellen.



Der Gedanke, dass es auf irgend eine Weise gelingen möge, von anderen Verbindungen des III und V werthigen Stickstoffs zu den mehrbasischen Aethylsalzen zu gelangen, ist derjenige, welcher dieser Arbeit zu Grunde liegt, und um ihn zu verwirklichen, wurden die nachfolgenden Versuche angestellt.

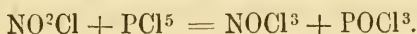
## A. Fünfwertiger Stickstoff.

### 1) Versuche zur Darstellung von Nitrylchlorid.

Das Chlorid der einbasischen Salpetersäure



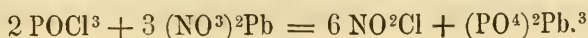
fasste ich desshalb in's Auge, weil ich daraus möglicherweise durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid die Verbindung  $\text{NOCl}^3$ , das noch nicht bekannte Chlorid der dreibasischen Salpetersäure, erhalten konnte, nach der Gleichung:



Dieses neue Chlorid,  $\text{NOCl}^3$ , konnte dann zu dem dreibasischen Salpetersäureäther führen, wenn Natriumalkoholat darauf einwirkt, indem die drei Chlor sich gegen drei äquivalente Aethoxylgruppen unter Bildung von Natriumchlorid auswechseln konnten.

Ich versuchte deshalb zunächst Nitrylchlorid darzustellen.

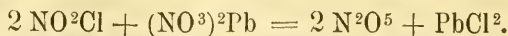
Da dasselbe nach Angaben von R. Müller<sup>1)</sup> bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Salpetrig-Salpetersäureanhydrid immer mit Nitrosylchlorid verunreinigt erhalten wird, und dieses, wegen des nahe liegenden Siedepunktes, schwierig von ersterem zu trennen ist, so wurde eine Angabe von Odet und Vignon<sup>2)</sup> benutzt, dass bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Silber- resp. Bleinitrat schliesslich Salpetersäureanhydrid entstehe, zuerst aber Nitrylchlorid neben Bleiphosphat sich bilde nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Annal. Ch. u. Ph. 122, 1.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 69; 1142; im Auszug: Zeitschr. f. Chemie 1870, Bd. VI.

Dieses  $\text{NO}^2\text{Cl}$  gibt dann bei weiterer Einwirkung auf Bleinitrat Salpetersäureanhydrid, wie die Gleichung zeigt:



Da hiernach also Nitrylchlorid auf überschüssiges Bleinitrat weiter zersetzend einwirkt, so schien es am geeignetsten, nicht nach Angabe der Verfasser Phosphoroxychlorid zu Bleinitrat tropfen zu lassen, sondern umgekehrt, Bleinitrat nach und nach zu Phosphoroxychlorid zu bringen.

Bei einem Versuche, welcher mit 83 Gr. Phosphoroxychlorid und der berechneten Menge fein zerriebenen Bleinitrates (265 Gr.) in einer Retorte ausgeführt wurde, zeigte sich folgendes:

Bei gewöhnlicher (Winter-) Temperatur entstand keine Einwirkung. Beim Erwärmen entwickelten sich rothe Dämpfe, die sich in der auf  $-15^\circ$  abgekühlten Vorlage als rothe Flüssigkeit condensirten. Beim weiteren, stärkeren Erhitzen, nachdem das Bleinitrat allmählich zugebracht worden war, entstanden immer mehr rothe Dämpfe, weshalb das Erwärmen unterbrochen wurde. Die Flüssigkeit, welche sich in der Vorlage angesammelt hatte, wurde rektifizirt. Das Thermometer stieg gleichmässig bis  $110^\circ$ . Das Erstübergegangene (bis  $60^\circ$ ) wurde wieder destillirt. Der flüchtigste Theil ging bis  $30^\circ$  über, dann wurde die Flüssigkeit farblos und erwies sich als Phosphoroxychlorid. Den Siedepunkt des Nitrylchlorids geben Odet und Vignon zu  $+5^\circ$  an und beschreiben dasselbe als eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Dagegen war das Product, welches ich erhalten habe, blutroth gefärbt und ging bis  $30^\circ$  über. Es konnte also kein reines Product sein und wenn es überhaupt Nitrylchlorid enthielt, dasselbe nur gemengt mit Nitrosylchlorid und Salpetersalpetrigsäureanhydrid enthalten. Vom angewandten Phosphoroxychlorid wurde nach dem Rektifiziren wieder über die Hälfte des angewandten ganz rein zurück erhalten, es hatten sich ferner 57 Gr. Bleichlorid neben etwas Bleiphosphat gebildet, das meiste Bleinitrat war nicht angegriffen worden.

Da auf diese Weise kein Nitrylchlorid zu gewinnen war, wurde eine andere Darstellungsweise versucht. Schiff<sup>1)</sup> hat bei der Einwirkung von Phosphorsuperechlorid auf Monydroxyl-Salpetersäure eine blutrothe Flüssigkeit erhalten, die er als Nitryl-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. und Pharm. 102, 11. Compt. rend. 28, 86.

chlorid bezeichnet. Unter Bildung von Salzsäure soll die Einwirkung folgendermassen vor sich gehen:



Es wurde käufliche reine Salpetersäure von spez. Gew. = 1,4 mehrmals mit concentrirter Schwefelsäure bei  $80^\circ - 110^\circ$  destillirt, so dass schliesslich eine Säure vom spez. Gew. = 1,52 erhalten wurde, welche 86,2%  $\text{N}^2\text{O}^5$  und 13,8%  $\text{OH}^2$  enthält, d. h. reine Monhydroxyl-Salpetersäure war. Bei der Einwirkung wurde mit der Vorsicht verfahren, dass die Salpetersäure langsam in eine mit Kältemischung umgebene Retorte gebracht wurde, worin sich Phosphorsuperechlorid befand. In der auf  $-15^\circ$  abgekühlten Vorlage sammelte sich ein kleiner Theil des entstehenden gelbrothen Dampfes als blutrothe Flüssigkeit, welcher mit übergerissenes Phosphoroxychlorid beigemengt war. Die erstere Flüssigkeit zeigte sich bei der Rectifikation in so geringer Menge vorhanden, dass sie nicht weiter untersucht werden konnte, und auch von dieser Art der Darstellung abgesehen werden musste.

Nun schien es am vortheilhaftesten nach Williamson<sup>1)</sup> das Nitrylchlorid durch Einwirkung von Sulphurylhydroxylchlorid auf Salpeter darzustellen, da sich hierbei nichts Anderes als saures schwefelsaures Kali und Nitrylchlorid bilden sollte nach der Gleichung:



Der Versuch verlief indess ähnlich wie der vorige; es entwickelte sich ein gelbrother Dampf, der nur zum kleinern Theil in der auf  $-15^\circ$  abgekühlten Vorlage condensirt werden konnte.

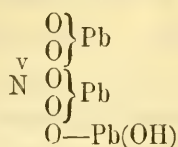
Da es mir auf keine dieser Weisen gelang, Nitrylchlorid zu erhalten, so war ich genöthigt, von ihm abzusehen, um zu den mehrbasischen Aethern der Salpetersäure zu gelangen. Ich wende mich nun zu den mehrbasischen Salzen dieser Säure.

## 2) Das fünfbasische Bleinitrat.

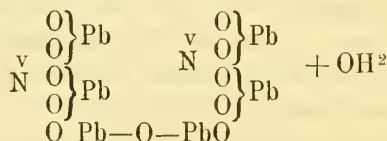
Dieses Salz wird bekanntlich aus dem neutralen Bleinitrat durch Zufügen von Ammoniak erhalten und es hat nach Bérzelius

<sup>1)</sup> Liebig u. Kopp, Jahresber. 7, 308.

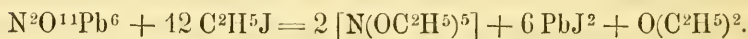
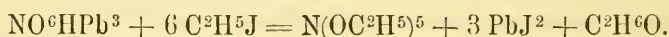
die Zusammensetzung  $\text{NO}^6\text{HPb}^3$ , leitet sich also von der Perhydroxyl-Säure ab. Seine Constitution kann dann sein:



oder den Wasserstoff als Wasser gedacht:



Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf dieses Salz könnte sich durch einfache Umsetzung der fünfbasische Aether neben Jodblei und Alkohol bilden, oder, wenn wasserfreie Salz angewandt wird, ohne den letzten nach folgenden Gleichungen:



Eine Analyse des auf die oben angegebene Weise dargestellten basischen Nitrates ergab den nämlichen Bleioxidgehalt, wie ihn Berzelius gefunden hatte.<sup>7</sup> Denn 0,5623 Gr. angewandte bei 100° getrocknete Substanz ergab 0,4780 Gr.  $\text{PbO} = 90,8\% \text{PbO}$ . Berzelius fand 90,8%, während die Formel 91,4% verlangt.

Es wurde eine kleine Menge davon fein zerrieben und bei 150° so lange getrocknet, bis die berechnete Menge Wasser fortgegangen war, und dann dieses wasserfreie Nitrat mit Jodäthyl in eine Röhre eingeschlossen und diese im Luftbade allmählich bis 170° erhitzt. Die Einwirkung fing zwischen 140°—150° an, indem das weisse Salz sich gelb färbte. Nach mehrtägigem Erhitzen wurde die Röhre geöffnet. Es zeigte sich nur geringer Druck in derselben. Bei der Rectifikation des flüssigen Röhreninhaltes wurde erhalten Aethyläther, neben unzersetztem Jodäthyl und eine Spur Salpetersäureäther. Da Letzterer sich nicht beim Destilliren nachweisen lassen konnte, indem sein Siedepunkt mit dem vom Jodäthyl nahezu übereinstimmt, so versetzte ich das höher Siedende mit salpetersäurefreier Natronlauge und prüfte diese dann auf Salpetersäure, wobei sich eine kleine



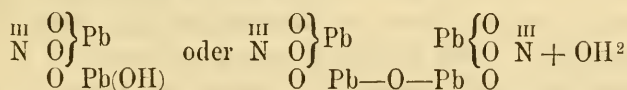
Menge derselben nachweisen liess. Der feste Röhreninhalt wurde mit lauwarmem Wasser ausgelaugt und dann krystallisiren gelassen. Zuerst schied sich etwas dreibasisches Bleinitrat, dann aber hauptsächlich nur neutrales Salz der einbasischen Salpetersäure aus. Die Einwirkung war also in der Weise vor sich gegangen, dass unter dem Einfluss des Jodäthyls von dem fünfbasischen Salze sich Bleioxyd trennte und dieses sich damit in Bleijodid und Aethyläther umsetzte, während dreibasisches Salz übrig blieb. Sodann trennte sich vom dreibasischen Nitrat weiter Bleijodid unter Bildung von neutralem Salz der einbasischen Säure und Umsetzung mit Jodäthyl zu Aethyläther und Bleijodid.

Ein Aether der Per- oder Trihydroxyl-Salpetersäure liess sich also auf diese Weise nicht erzeugen.

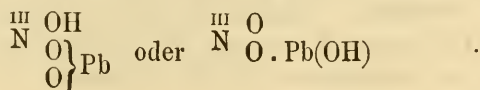
## B. Dreiwerthiger Stickstoff.

Für den Zweck, einen dreibasischen Aether der salpetrigen Säure darzustellen, musste ich vorzüglich zwei Nitrite in's Auge fassen:

1) Das rothe Nitrit, von Berzelius, Chevreul und Peligot untersucht, als viertelsalpetrigsaures Bleioxyd bezeichnet, von der angegebenen Zusammensetzung:  $\text{N}^2\text{O}^8\text{H}^2\text{Pb}^4 = \text{NO}^4\text{HPb}^2$ . Für dasselbe könnten, je nachdem man in ihm den Wasserstoff als zur Constitution gehörig oder als Krystallwasser annimmt, die folgenden zwei Formeln aufgestellt werden:

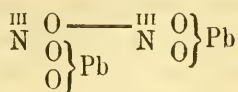


2) Das gelbe Nitrit, meist von denselben Chemikern untersucht, wird von denselben z. Th. halbuntersalpetersaures Bleioxyd genannt, Berzelius und Bromeis bezeichnen es als halbsalpetrigsaures Bleioxyd. Die Zusammensetzung soll sein:  $\text{N}^2\text{O}^5\text{Pb}^2 + \text{OH}^2$  nach Bromeis oder  $\text{N}^2\text{O}^5\text{Pb}^2 + 4\text{OH}^2$  nach Berzelius u. A. Es könnte folgendermassen constituirt sein:



<sup>1)</sup> Gmelin, Lehrbuch III, 140.

oder aber im getrockneten Zustande:



Beide Salze wurden von mir untersucht, beide aber von anderer Zusammensetzung, als wie vorstehend angegeben, gefunden.

### 1. Das rothe basische Bleinitrit.

Dasselbe wurde dargestellt nach den Angaben von Berzelius: 1 Th. Bleinitrat wurde mit  $1\frac{1}{2}$  Th. granulirtem Blei und 50 Th. Wasser 12 Stunden lang in einem Kolben, der mit einem umgekehrten Kühler in Verbindung stand, gekocht. Die Flüssigkeit wurde bald gelb, ohne sich durch weiteres Kochen wieder ganz zu entfärben. Dabei schied sich aber ein weisses krystallinisch pulvriges Salz aus, welches, da es nicht Bleicarbonat sein konnte, indem die Kohlensäure der Luft so viel als möglich abgehalten worden war, ein Salz einer Stickstoffsäure sein musste. Die weiter unten angeführte Untersuchung desselben erwies es denn auch als das fünfbasische Bleinitrat.

Die durch längeres Kochen erhaltene Flüssigkeit wurde, noch heiss, rasch in einen Kolben, welcher in heissem Wasser stand, filtrirt, dann die Oeffnung des Kolbens verkorkt und derselbe im Wasser langsam erkalten gelassen. Da die sich gebildeten rothen Krystalle noch mit weissem Salz untermischt waren, wurden sie von letzterem so viel wie möglich durch Schlemmen getrennt, und dann in ausgekochtem, von Kohlensäure ganz freiem Wasser umkrystallisirt. Diese Operation wurde mehrmals, d. h. so oft wiederholt, als noch weisses Salz neben den rothen Krystallen bemerkt werden konnte. Hierdurch wurde die Verbindung in kurzen, dicken, ziegelrothen Nadeln, deren Pulver viel heller und gelber war, rein erhalten.

Das lufttrockene Salz wurde nun der Analyse unterworfen.

Das Bleioxyd wurde als Bleisulphat oder als Glührückstand bestimmt. Die salpetrige Säure wurde nach der Methode von Lang<sup>1)</sup> bestimmt. Dieselbe gründet sich darauf, dass 2 Bleisuperoxyd 2 Sauerstoff abgeben, um ein rothes salpetrigsaures Salz in Nitrat zu verwandeln. Nach 12 Stunden ist die Oxydation

<sup>1)</sup> Jahresber. 1862, p. 581.

vor sich gegangen. Aus dem fehlenden Bleisuperoxyd lässt sich dann die Menge der salpetrigen Säure berechnen. Dieselbe wird gewöhnlich etwas zu hoch gefunden.

### a) Verlust über Schwefelsäure.

0,7080 Gr. verloren nach 2 Tagen

0,0015 „ = 0,2%, Nach weiteren 4 Tagen war nichts mehr verloren gegangen.

### b) Wasserbestimmungen.

#### I.

0,5176 Gr. Subst. verloren im Luftbade

0,0055 „ = 1,1% bei 100°

0,0091 „ = 1,8% bis 112°.

#### II.

0,6905 Gr. (über  $\text{SO}_4\text{H}^2$  getrocknet) wurden allmählich bis 153° erhitzt und verloren

0,0165 „ = 2,4%.

### c) Bestimmung der salpetrigen Säure.

#### I.

Die Substanz von b) II.

0,6905 Gr. wurden dazu verwandt. Zur Oxydation wurden verbraucht

0,5070 „  $\text{PbO}^2$ , entsprechend

0,0706 „  $\text{N}^2\text{O}^3$  = 10,2%  $\text{N}^2\text{O}^3$ .

#### II.

0,7080 Gr. (über  $\text{SO}_4\text{H}^2$  getrocknet) wurden oxydirt von

0,4585 „  $\text{PbO}^2$ , entsprechend

0,0729 „  $\text{N}^2\text{O}^3$  = 10,3%  $\text{N}^2\text{O}^3$ .

### d) Verlust durch Glühen ( $\text{N}^2\text{O}^3 + \text{OH}^2$ ).

0,4328 Gr. (lufttrocken) verloren beim Glühen

0,0543 Gr. = 12,6% [ $\text{N}^2\text{O}^3 + \text{OH}^2$ ]

Der Glührückstand betrug demnach

87,4%  $\text{PbO}$ .

## e) Bleibestimmungen.

## I.

Die angewandte Substanz von b) I

0,5176 Gr. ergab  
 0,6137 „  $\text{SO}^4\text{Pb}$ , welches  
 0,4517 „  $\text{PbO}$  entspricht, oder  
 = 87,3%  $\text{PbO}$ .

## II.

0,5199 Gr. luftrocknes Salz gaben  
 0,6175 „  $\text{SO}^4\text{Pb}$ , oder  
 0,4545 „  $\text{PbO}$  = 87,4%  $\text{PbO}$

## III.

0,6045 Gr. (1 Tag über  $\text{SO}^4\text{H}^3$ ) gaben  
 0,7175 „  $\text{SO}^4\text{Pb}$ , entsprechend  
 0,5281 „ = 87,4%  $\text{PbO}$ .

Es wurden auch

0,3198 Gr. luftrocknes Salz höher, als auf  $153^\circ$  erhitzt. Bis  $163^\circ$  erlitten sie Verlust von 0,0088 Gr. = 2,7%. Es ging also von da an salpetrige Säure mit weg.

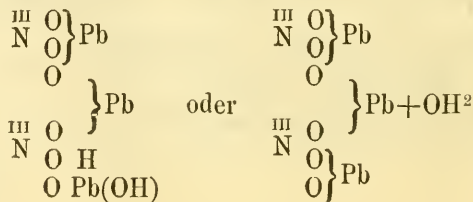
Aus diesen Resultaten berechnet sich für das Salz die Formel:



wie folgende Zusammenstellung zeigt:

berechnet	gefunden				
$3\text{PbO} = 87,7$	87,4	87,3	87,4	87,3	
$\text{N}^2\text{O}^3 = 9,9$	10,2	10,3	—	—	} 12,6
$\text{OH}^2 = 2,4$	2,4	—	—	—	
<u>100,0</u>					

Demnach würde das Salz  $\text{N}^2\text{O}^6\text{Pb}^3 + \text{OH}^2$  die folgende Constitution haben müssen:





## 2. Das gelbe basische Bleinitrit.

Dasselbe wurde nach der Methode von Berzelius dargestellt. 100 Th. Bleinitrat wurden mit 78 Th. granulirtem Blei und Wasser bei  $70-75^{\circ}$  längere Zeit digerirt. Die sich bildende Flüssigkeit, welche durch die Bildung von fünfbasischem Bleinitrat gleichfalls getrübt wurde, schied nach dem Filtriren das Salz ab. Dasselbe behandelte ich in derselben Weise, wie das rothe Nitrit, indem ich dasselbe durch Schlemmen und mehrmaliges Umkrystallisiren von ihm zuerst noch beigemengten weissem pulvrig-krystallinischem fünfbasischen Nitrat reinigte. So wurden schöne grosse hellgelbe Schuppen erhalten, die unter dem Mikroskop wohl krystallisirt erschienen. Wie schon früher Bromeis<sup>1)</sup> angegeben hat, sind es verwachsene rhombische Prismen mit zerstreut aufsitzenden Pyramiden.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Resultate:

## a) Ueber Schwefelsäure.

0,6190 Gr. verloren in zwei Tagen

0,0023 „ = 0,4%. Nach weiteren 6 Tagen war kein Verlust mehr eingetreten.

## b) Wasserbestimmungen.

## I.

0,5020 Gr. lufttrockene Substanz verloren

0,0200 „ = 3,9% bei  $100^{\circ}$ .

0,0260 „ = 5,2% „  $110^{\circ}$ .

Dabei werden die Krystalle weiss und zerfallen.

## II.

0,3345 Gr. über  $\text{SO}^4\text{H}^2$  getrocknet verloren

0,0303 „ beim Erhitzen auf  $175^{\circ}$ ,

= 9,1%.

## c) Salpetrige Säure.

## I.

0,6109 Gr. lufttrockene Substanz wurde oxydirt von

0,5317 „  $\text{PbO}^2$ . Dies entspricht

0,0845 „ = 13,9%  $\text{N}^2\text{O}^3$ .

<sup>1)</sup> Jahresber. II, 280.

## II.

Die Substanz von b) II.

0,3345 Gr. wurde oxydirt von  
 0,2513 „  $\text{PbO}^2$ ; entsprechend  
 0,0398 „ = 11,9%  $\text{N}^2\text{O}^3$ .

Bei dem Trocknen ist hier also schon etwas salpetrige Säure mit weggegangen.

d) Gesamtverlust an  $\text{N}^2\text{O}^3 + \text{OH}^2$ .

## I.

0,8620 Gr. verloren beim Glühen  
 0,1900 „ = 22,04% ( $\text{N}^2\text{O}^3 + \text{OH}^2$ ).

## II.

0,3365 Gr. (über  $\text{SO}^4\text{H}^2$  getrocknet) verloren  
 0,0740 „ = 22,1% ( $\text{N}^2\text{O}^3 + \text{OH}^2$ ).

## e) Bleibestimmungen.

## I.

0,3808 Gr. Substanz gaben  
 0,4020 „  $\text{SO}^4\text{Pb} = 0,2958\text{PbO} = 77,7\%\text{PbO}$ .

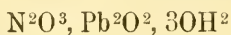
## II.

0,4370 Gr. gaben 0,4615 Gr.  $\text{SO}^4\text{Pb} = 0,3397$  Gr.  $\text{PbO}$   
 = 77,7%  $\text{PbO}$ .

## III.

0,5450 Gr. gaben 0,5748 Gr.  $\text{SO}^4\text{Pb} =$   
 0,4231 Gr.  $\text{PbO} = 77,7\%\text{PbO}$ .

Aus diesen Resultaten berechnet sich für das Salz die Formel:



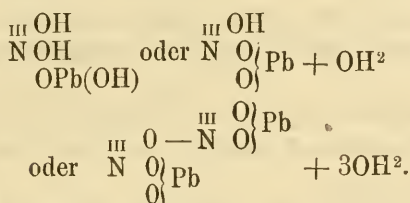
wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

berechnet:		gefunden:						
$2\text{PbO}$	= 77,4	—	—	—	—	77,7	77,7	77,7
$\text{N}^2\text{O}^3$	= 13,2	13,9	{	21,0	22,0	22,1	—	—
$3\text{OH}^2$	= 9,4	—		—	—	—	—	—
	<hr/> 100,0							

Die Constitution des Salzes von der empirischen Zusammensetzung:



kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



Die vorstehenden Resultate weichen also von denen früherer Untersucher ab. Es kann das nur darin seinen Grund haben, dass jene kein reines durch wiederholtes Umkrystallisiren von dem weissen feinkrystallinischen Salz, welches stets mit entsteht und einen viel höheren Bleigehalt, aber geringeren Stickstoff- und Wassergehalt besitzt, zur Untersuchung verwandt haben.

Das wiederholt erwähnte, bei der Darstellung der beiden Nitrite (des gelben und rothen) durch Behandeln von Bleinitratlösung in der Wärme mit metallischem Blei stets mit entstehende krystallinische weisse Salz war, wie die Untersuchung ergab, weder ein Carbonat noch ein Nitrit, denn es entwickelte, mit Schwefelsäure übergossen, keine Spur von Gas, sondern es war ein Nitrat und zwar, nach einer damit ausgeführten Bleibestimmung, das sogenannte fünfbasische Bleinitrat:  $\text{NO}^6\text{HPb}^3$ , welches Berzelius durch Fällen von neutraler Bleinitratlösung durch überschüssiges Ammoniak als weisses amorphes Pulver erhalten hat.

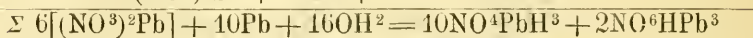
0,4153 Gr. über  $\text{SO}^4\text{H}^2$  getrocknete Substanz gaben 0,5088 Gr.  $\text{SO}^4\text{Pb}$  oder 0,3745 Gr.  $\text{PbO} = 90,2\% \text{PbO}$ .

Dieser Bleioxydgehalt entspricht am nächsten dem Salze  $\text{NO}^4\text{HPb}$ , welches 91,4% Bleioxyd verlangt. Berzelius fand 90,8% Bleioxyd.

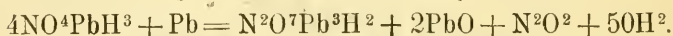
In Erwägung nun, dass dieses Nitrat in grösserer Menge bei der Darstellung des rothen Nitrits, also beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Kochen, entsteht, in weiterer Erwägung, dass dabei sich rothe Dämpfe entwickeln, während, wenn die Temperatur 75° nicht übersteigt, von diesen Dämpfen nichts bemerkt werden kann, und in Erwägung, dass die Bildung des gelben Salzes der

des rothen vorausgeht, wird der Verlauf der Reaction wohl folgender sein:

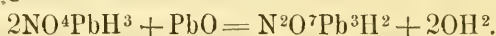
1. Bildung des gelben Nitrits ( $\text{NO}^4\text{PbH}^3$ ):



2. Bildung des rothen Nitrits ( $\text{N}^2\text{O}^7\text{Pb}^3\text{H}^2$ ):



Das hierbei entstehende Bleioxyd kann sich nun direct entweder zu dem gelben Nitrit fügen und rothes Nitrit bilden nach der Gleichung:



oder es kann von Nitrat aufgenommen werden unter Bildung des fünfbasischen kaum löslichen Salzes:



Eine Thatsache freilich, welche ich noch beobachtet habe, findet durch diese Gleichungen keine Erklärung, das ist die Thatsache, dass die Mutterlange von der Darstellung des gelben und auch des rothen Nitrits gelb gefärbt war, und zwar die vom letzteren weniger als die vom ersteren. Da vermuthet wurde, dass diese Färbung von gelbem basischem Nitrit herrühren würde, so wurde die Flüssigkeit in der Wärme vorsichtig eingedampft, aber es schied sich kein gelbes basisches Nitrit beim Erkalten aus. Als das Eindampfen weiter fortgesetzt wurde, erschienen weisse seidenglänzende Blättchen eines salpetrigsauren Salzes, das, wie ich später angeben werde, auch durch Eindampfen der neutralen Nitritsalzlösung in gelinder Wärme entsteht. Dies lässt mich vermuthen, dass die gelbe Farbe der Mutterlaugen von darin gelöstem neutralen Bleinitrit hergerührt hatte.

### 3. Einwirkung von Jodäthyl auf das rothe basische Bleinitrit.

Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das wasserfreie rothe Nitrit, d. h. auf das neutrale Salz der dreibasischen salpetrigen Säure, konnte durch Umsetzung der Aether der dreibasischen salpetrigen Säure resultiren. Um dies zu prüfen,

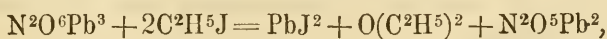


wurde fein geriebene Substanz genommen, welche auf  $150^{\circ}$  so lange erhitzt worden, bis sämtliches Wasser fortgegangen war.

Bei einem vorläufigen Versuche wurden 6,5 Gr. so getrockneten Salzes mit 8 Gr. Jodäthyl in eine Röhre eingeschlossen und im Luftbade bis auf  $130^{\circ}$  erhitzt, bei welcher Temperatur die beginnende Einwirkung zu bemerken war. Nach längerem Erhitzen wurde die Röhre geöffnet, wobei sich nur ein geringer Druck zeigte. Es wurden nun abermals 31,5 Gr. Nitrit mit 39,6 Gr. Jodäthyl in 4 Röhren eingeschlossen und einer Temperatur von  $140^{\circ}$  mehrere Tage lang ausgesetzt. Die Röhren zeigten beim Oeffnen wiederum einen geringen Druck. Die Flüssigkeit ging beim Destilliren von  $40^{\circ}$  an über, das Meiste aber siedete bei  $70-75^{\circ}$ , war also noch unzersetztes Jodäthyl. Die ganze Flüssigkeit wurde daher als Jodäthyl angesehen und mit neuem Nitrit in 2 Röhren eingeschlossen und diese längere Zeit bis  $150^{\circ}$  erhitzt.

Die nun erhaltene Flüssigkeit zeigte beim Rektificiren sicher, dass wohl Aethyläther aber kein höher siedendes Product als Jodäthyl vorhanden, also wohl kein dreibasischer Salpetrigsäureäther entstanden war. Der gebildete Aethyläther verdankt sein Vorhandensein, wie zu erwarten war, der Umsetzung von Jodäthyl mit Bleioxyd, welches letztere vom rothen Bleinitrit weggenommen, indem dieses Salz in gelbes Nitrit übergeführt worden war. Dasselbe liess sich aus dem festen Röhreninhalt leicht durch mehrmaliges Behandeln mit Wasser ausziehen und in gelben Blättern, die unter dem Mikroskop dieselben Krystalle zeigten, wie das Salz  $\text{N}^2\text{O}^5\text{Pb}^2 + 3\text{OH}^2$ , nur dass die aufsitzenden Pyramiden fehlten, krystallisirt erhalten. Als Bleioxydgehalt ergab sich folgender: 0,1567 Gr. über  $\text{SO}^4\text{H}^2$  getrocknete Substanz gab 0,1660 Gr.,  $\text{SO}^4\text{Pb}$  oder 0,1210 Gr.  $\text{PbO} = 77,9\%$   $\text{PbO}$ . Das gelbe Nitrit verlangt: 77,4%.

Da die Mutterlauge von diesen gelben Krystallen noch sehr gelb gefärbt war, so konnte sich darin auch das neutrale Nitrit befinden, was in der That der Fall gewesen war, denn es zersetzte sich beim weiteren Eindampfen die Lösung gerade so, wie das weiter unten vom neutralen Nitrit gezeigt wird. Das Jodäthyl hatte also zunächst bei  $130-140^{\circ}$  folgendermaassen eingewirkt:



sodann aber war bei  $150^{\circ}$  auch das gelbe basische Nitrit unter Bildung neutralen Nitrites weiter verändert, und dieses letztere

dabei vielleicht selbst schon zum Theil umgesetzt worden unter Bildung von Nitroäthan. Wenigstens deutet darauf hin, dass die letzten Reste des Flüchtlgen, welche bei der Destillation zurückblieben, einen an Nitroäthan erinnernden Geruch besaßen.

Jodäthyl und Bleioxyd für sich in Röhren eingeschlossen, fangen erst unter Bildung von Aethyläther bei 150° an sich langsam umzusetzen, wie ein besonderer Versuch mir ergeben hat.

#### 4. Das neutrale Bleinitrit und das weisse basische Bleinitrit.

Die Darstellung des neutralen oder einfachen Bleinitrits ist nur aus dem rothen basischen Nitrit angegeben.<sup>1)</sup> Es musste sich voraussichtlich aber auch aus dem gelben Nitrite  $\text{N}^2\text{O}^5\text{Pb}^2 + 3\text{OH}^2$  bilden. Ich leitete in eine Lösung des letztern Salzes Kohlensäure, bis die überschüssige Basis vollständig ausgeschieden war. Als Filtrat erhielt ich eine gelbe Flüssigkeit, welche das einfache Nitrit enthielt, eine eben solche, wie sie aus der farblosen Lösung des rothen Nitrites nach dem Einleiten von Kohlensäure entsteht.

Schon Chevreul fand, dass sich die Lösung beim Eindampfen in der Wärme unter Entweichen von salpetriger Säure zersetzt. Ich brachte die gelbe Flüssigkeit zum freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure. Obgleich vorher das Bleioxyd, welches nicht zu  $\text{N}^2\text{O}^4\text{Pb}$  gehört, vollständig durch Kohlensäure ausgefällt war, entstand doch nach einigen Tagen beim erneuten Einleiten von Kohlensäure wieder Trübung. Es hatte sich also wieder basisches Salz gebildet. Um das bei der Zersetzung in der Wärme sich bildende Salz zu untersuchen, dampfte ich eine Partie der gelben Flüssigkeit bei ganz gelindem Feuer ein. Ich vermuthete Krystalle des gelben oder rothen Nitrits zu erhalten. Das geschah indessen nicht, sondern es erschienen weisse seidenglänzende Blättchen, die unter dem Mikroskop vollständig durchsichtig und farblos waren. Eine nähere Krystallbestimmung war nicht möglich, ihre Form erinnerte am meisten an die zwillingsartig verwachsenen Krystalle des gelben basischen Nitrits.

Die qualitative Untersuchung ergab, dass es ein Nitrit war, durch die quantitative Untersuchung habe ich folgende Resultate erhalten:

<sup>1)</sup> Gmelin, Lehrbuch III, 141.

a) Verlust über  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

0,2190 Gr. verloren in 2 Tagen

0,0005 Gr. = 0,2%.

b) Wasserbestimmungen.

I.

Die vorigen

0,2190 Gr. verloren bis  $142^\circ$

0,0090 Gr. = 4,1%  $\text{OH}^2$ .

Bis  $175^\circ$  ging nichts mehr weg.

II.

0,3200 Gr. getrocknet über  $\text{SO}^4\text{H}^2$  verloren

0,0130 Gr. bis  $145^\circ$  = 4,06%  $\text{OH}^2$ .

Bis  $225^\circ$  erhitzt ging nichts mehr weg.

c) Salpetrige Säure.

I.

0,1480 Gr. getrocknet, über  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , wurden von 0,1790 Gr.  $\text{PbO}^2$  oxydirt. Dies gibt 0,028 Gr. = 19,19%  $\text{N}^2\text{O}^3$ .

II.

Die Substanz von b) I.

0,2190 Gr. wurde oxydirt von

0,2590  $\text{PbO}^2$ . Dies entspricht

0,0412 Gr.  $\text{N}^2\text{O}^3$  = 18,8%  $\text{N}^2\text{O}^3$ .

d) Bleibestimmungen.

I.

0,1395 Gr. Substanz liessen nach dem Glühen

0,1082 Gr.  $\text{PbO}$  zurück = 77,6%  $\text{PbO}$ .

II.

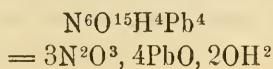
0,2297 Gr. gaben nach dem Glühen

0,1785 Gr. = 77,7%  $\text{PbO}$ .

e) Gesamtverlust an  $\text{N}^2\text{O}^3 + \text{OH}^2$ .

Aus den beiden letzten Analysen resultirt ein Gesamtverlust von 22,4 und 22,3%  $\text{N}^2\text{O}^3 + \text{OH}^2$ .

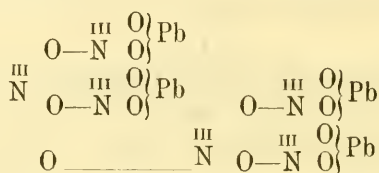
Aus diesen Daten ergibt sich für das Salz die Formel:



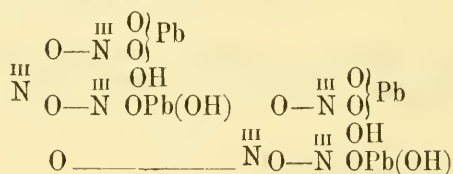
wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	berechnet	gefunden	
$3\text{N}^2\text{O}^3 =$	49,7	19,2	18,8
$4\text{PbO} =$	77,2	77,6	77,7
$2\text{OH}^2 =$	3,1	{ 4,1	{ 4,1
		{ (3,2)	{ (3,5)
	<hr/> 100,0		

Man kann diesem Salz, wasserfrei gedacht, folgende rationale Formel ertheilen:



oder wasserhaltig die folgende:



Dieses weisse Bleinitrit steht mit seinem Bleioxydgehalt zwischen dem neutralen und dem gelben basischen Salz.

$\text{N}^2\text{O}^3$ ,  $\text{PbO}$  = neutrales Nitrit.

$3\text{N}^2\text{O}^3$ ,  $4\text{PbO}$  = weisses Nitrit.

$\text{N}^2\text{O}^3$ ,  $2\text{PbO}$  = gelbes Nitrit.

$\text{N}^2\text{O}^3$ ,  $3\text{PbO}$  = rothes Nitrit.

Oder bezieht man bei allen den Bleioxydgehalt auf  $3\text{N}^2\text{O}^3$ , so sind die Verhältnisse folgende:

$3\text{N}^2\text{O}^3$ ,  $3\text{PbO}$ .

$3\text{N}^2\text{O}^3$ ,  $4\text{PbO}$ .

$3\text{N}^2\text{O}^3$ ,  $6\text{PbO}$ .

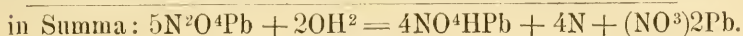
$3\text{N}^2\text{O}^3$ ,  $9\text{PbO}$ .

Es gelang indess nicht, dieses weisse basische Nitrit in eines der mehr Basis enthaltenden Salze überzuführen. Weder beim Kochen seiner Lösung mit überschüssigem Bleioxyd noch mit Bleihydroxyd wurde das gelbe oder rothe Salz gebildet, sondern es kam als weisses Salz aus der Lösung wieder zum Vorschein.

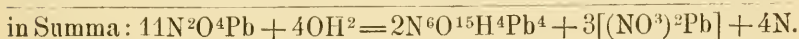
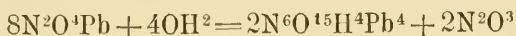


Die Temperatur, bei welcher ich die Flüssigkeit eindampfte, betrug 80—90°. Wurde bis zum Kochen erhitzt, so sahe man, dass ein farbloses Gas (wahrscheinlich Stickstoff) wegging und nun wurden aus der Lösung auch Krystalle von neutralem und dreibaschem salpetersaurem Salz erhalten.

Die Zersetzung des neutralen Nitrits beim Kochen mag deshalb wohl in folgender Weise vor sich gehen:



Kocht nun die Flüssigkeit nicht und bildet sich das weisse Nitrit, so krystallisirte zuletzt doch noch neutrales salpetersaures Salz aus, so dass die Zersetzung wohl die folgende sein wird:



Die Lösung des neutralen Nitrites ist also so leicht zersetzbar, dass sie nur in der Kälte eingedampft werden kann, aber auch da muss dies jedenfalls sehr rasch geschehen, wenn es überhaupt ohne Veränderung möglich ist, weil sonst dieselbe Zersetzung eintritt und sich mehr oder weniger neutrales Bleinitrat mit bildet.<sup>1)</sup>

---

<sup>1)</sup> Ein solches weisses, beim Verdunsten einer gelben Lösung des neutralen Nitrits über Schwefelsäure sich schliesslich ausscheidendes Nitrit hatte ganz dieselben Eigenschaften wie die Verbindung:  $\text{N}^6\text{O}^{15}\text{H}^4\text{Pb}^4$  und gab bei der Analyse über Schwefelsäure getrocknet und bis 140° erhitzt: 3,9 Proc. Verlust analog der Verbindung und 78,0 Proc. Bleioxyd als Glührückstand, während die Verbindung 77,2 Proc. erfordert. Das Mehr an Bleioxyd rührt wahrscheinlich von etwas beigemengtem basischem Carbonat her. Aus der noch intensiv gelben Mutterlauge krystallisirte nun viel durch eingeschlossene Flüssigkeit gelb gefärbtes neutrales Nitrat in grossen Krystallen.

Nach diesen Erfahrungen kann also ein neutrales Bleinitrit im festen Zustande aus einer wässrigen Lösung nicht erhalten werden, dasselbe zerfällt beim Eindampfen vielmehr in das weisse Nitrit und in Nitrat.

Die in vorstehender Abhandlung beschriebenen Versuche wurden im hiesigen Universitäts-Laboratorium unter Aufsicht des Herrn Hofrath Prof. Dr. A. Genther ausgeführt. Für seine Anleitung und den vielfach gegebenen Rath drücke ich ihm hierdurch meinen innigsten Dank aus.

Jena, August 1874.

---

# Zur Kenntniss der unterphosphorigen Säure.

Von

**Dr. A. L. Ponndorf.**

Die unterphosphorige Säure wurde im Jahre 1816 von Dulong entdeckt. Derselbe hat die Eigenschaften derselben beschrieben, die Wirkung des Chlors und des Jods auf sie angegeben und besonders auf ihre Fähigkeit, den leicht reducirbaren Metalloxyden ihren Sauerstoff zu entziehen, aufmerksam gemacht.

Die Salze der unterphosphorigen Säure sind zuerst von H. Rose gründlich untersucht worden und zwar bei Gelegenheit seiner wichtigen Arbeit über das Phosphorwasserstoffgas, welche er im Jahre 1827 unternahm. Alsdann hat im Jahre 1842 Wurtz eine Abhandlung über die unterphosphorige Säure veröffentlicht, welche zu Discussionen zwischen ihm und H. Rose in Betreff der Constitution der Säure Veranlassung gab.

Zuletzt hat Rammelsberg eine Arbeit über die unterphosphorigsauren Salze unternommen und namentlich das Verhalten derselben in höherer Temperatur erläutert.

Einer Untersuchung werth schien mir das Verhalten der unterphosphorigen Säure kräftig reducirenden Substanzen gegenüber. Ausserdem suchte ich die Basicität der Säure zu erforschen und den Aethyläther derselben darzustellen.

Es wurden zu diesem Zwecke folgende Versuche aufgestellt:

---

## I. Einwirkung von Jodwasserstoff auf unterphosphorige Säure.

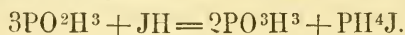
Bekanntlich wirkt Jodwasserstoff durch seinen Wasserstoff auf viele Verbindungen kräftig reducirend, wobei dann Jod aus-

geschieden wird. Um zu erfahren, ob dies Gas auch so auf die unterphosphorige Säure einwirke, leitete ich dasselbe, nachdem es zum völligen Trocknen, durch ein Rohr, gefüllt mit Phosphorsäureanhydrit gestrichen war, über unterphosphorige Säure, welche in einem Destillationskölbchen sich befand. Die Einwirkung war eine ausserordentlich heftige. Obgleich der Jodwasserstoffstrom ein verhältnissmässig nur schwacher war, so erwärmte sich doch das Glasgefäss, in welchem die Säure sich befand, dermassen, dass, um eine Zersetzung der unterphosphorigen Säure für sich durch die Wärme zu verhüten, sofort mit kaltem Wasser gekühlt werden musste.

Bei der Einwirkung entstand ein dicker weisser Rauch, welcher in Gestalt farbloser Krystalle sich ansetzte.

Die farblosen Krystalle erwiesen sich als Jodphosphonium, denn mit Wasser übergossen, entwickelten sie unter Zersetzung Phosphorwasserstoff, während das stark saure Wasser Jodwasserstoff enthielt.

Der dickflüssige von Jodwasserstoff nicht weiter veränderte Inhalt des Kölbchens, der durch etwas ausgeschiedenen Phosphor gelblich gefärbt war, wurde in Wasser gelöst und mit Bleicarbonat behandelt. Da noch Jodwasserstoffsäure zugegen war, so entstand auch etwas Jodblei; den bei Weitem grössten Theil des durch Neutralisation entstandenen Niederschlags indess bildete ein weisses Pulver, dessen Analyse ergab, dass es phosphorig-saures Blei war. Die unterphosphorige Säure war also durch Jodwasserstoff in Phosphorwasserstoff und phosphorige Säure zersetzt worden, von dem ersteres zu Jodphosphonium wurde. Die Umsetzung der beiden Substanzen war in verhältnissmässig kurzer Zeit eine vollständige, denn es wurde keine Spur des löslichen Bleisalzes der unterphosphorigen Säure wieder erhalten. Sie verläuft nach der Gleichung:



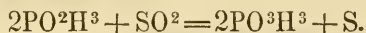
Chlorwasserstoffsäure übt selbst bei 100° auf unterphosphorige Säure keine Wirkung aus, obwohl ein Theil der ersteren unter geringer Erwärmung und Grünfärbung von letzterer absorbirt wird, denn man kann durch Darstellung des Bleisalzes wieder so viel unterphosphorige Säure erhalten, als angewandt worden war.



## II. Einwirkung von Schwefligsäureanhydrit auf unterphosphorige Säure.

Einige Gramm unterphosphorige Säure wurden in ein Destillationsgefäss gebracht, und darüber alsdann ein schwacher Strom von Schwefligsäureanhydrit geleitet. Derselbe war vorher durch Schwefelsäure und Chlorecalcium getrocknet worden. Sobald dieser Gasstrom mit der Säure in Berührung kam, begann eine Einwirkung unter Erwärmung des Gefässes. Dabei wurde Schwefel ausgeschieden und es trat der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Es wurde nun so lange fortgefahren, als noch Schwefelwasserstoff entwich. Nachdem dieses nicht mehr der Fall war, wurde unterbrochen und durch einen Kohlensäurestrom sämtlicher Schwefligsäureanhydrit ausgetrieben. Alsdann wurde mit Wasser versetzt, der ausgeschiedene Schwefel von der übrigen Flüssigkeit getrennt und diese mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Der weisse Niederschlag, welcher dadurch entstanden war, wurde nach wiederholtem Abwaschen durch Wasser, welches kein lösliches unterphosphorigsaures Salz enthielt, mit Säure zersetzt und der Baryt durch Schwefelsäure gefällt. Die vom unlöslichen schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wirkte sehr stark reducirend und gab mit Ammoniummolybdat einen gelben Niederschlag, enthielt also Phosphorsäure und phosphorige Säure, die letztere in bei weitem grösserer Menge, als die erstere.

Es wird also die unterphosphorige Säure durch Schwefligsäureanhydrit unter Schwefelabscheidung zu phosphoriger Säure oxydirt, nach der Gleichung:



Der mit auftretende Schwefelwasserstoff verdankt seine Entstehung der Einwirkung des ausgeschiedenen Schwefels auf noch unzersetzte unterphosphorige Säure, wie ich weiter unten zeigen werde, und die mitentstandene Phosphorsäure der weiteren Einwirkung von Schwefligsäureanhydrit auf phosphorige Säure, was folgender Versuch zeigt.

Ganz auf dieselbe Weise wie beim vorigen Versuche liess ich Schwefligsäureanhydrit auf ca. 1 Gramm reine krystallisirte phosphorige Säure einwirken. Bei gewöhnlicher Temperatur war durchaus keine Reaction zu bemerken. Deshalb

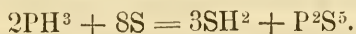
wurde das Gefäss, in dem sich die phosphorige Säure befand, im Wasserbad allmählich einer höhern Temperatur ausgesetzt. Bei 74°C, also dem Schmelzpunkte der phosphorigen Säure, begann aber dieselbe unter Abscheidung von Schwefel. Freilich verläuft die Einwirkung nur äusserst langsam, zum Unterschied von der bei der unterphosphorigen Säure, indess findet sie statt und erklärt das Auftreten der Phosphorsäure im vorigen Versuche.

Wie bereits mitgetheilt, bildete sich bei der Einwirkung von Schwefligsäureanhydrit auf unterphosphorige Säure reichlich Schwefelwasserstoff. Ich konnte mir seine Entstehung nur durch die Einwirkung des bei jenem Vorgange entstehenden Schwefels auf die vorhandene unterphosphorige Säure erklären. Der deshalb angestellte Versuch bestätigte diese Ansicht. Zu 3 Gramm unterphosphoriger Säure, welche sich in einem Destillationsgefäss befanden, brachte ich ungefähr 2 Gramm völlig reine und trockene Schwefelblumen. Das Destillationsgefäss wurde mit einem umgekehrten Kühler in Verbindung gebracht und dieser durch Quecksilber abgeschlossen. Bei gewöhnlicher Temperatur war durchaus keine Einwirkung zu bemerken. Es wurde deshalb im Wasserbade erhitzt. Erst bei einer Temperatur von 100°C. begann dieselbe und zwar ziemlich heftig. Dabei entwickelte sich sehr reichlich Schwefelwasserstoff, während der angewandte Schwefel sich in eine röthlich-gelbe Masse verwandelte. Nachdem kein Schwefelwasserstoff mehr entwich, wurde erkalten gelassen. Ausser dem röthlich-gelben Produkte war noch eine dickölige zähe Substanz vorhanden. Dieselbe wurde von dem ersteren durch Abgiessen getrennt, mit Wasser verdünnt und alsdann mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Sie gab ein weisses krystallinisches Salz, welches sich als phosphorsaurer Baryt erwies. Im Filtrat davon war ausserdem noch eine Spur unterphosphorigsaures Salz vorhanden.

Die bei der Einwirkung entstandene röthlich-gelbe Substanz wurde vom anhaftenden Oel durch wiederholtes rasches Auswaschen mit kaltem Wasser und Abpressen befreit. Beim Kochen damit entwickelte sie Schwefelwasserstoff, während das Wasser saure Reaction annahm und nun Phosphorsäure enthielt, ein Zeichen also, dass die röthlich-gelbe Masse ausser Schwefel ein Phosphorsulfid, jedenfalls das Pentasulfid enthielt und die Umsetzung nach folgender Gleichung verlaufen sein wird:



Da die unterphosphorige Säure sich in der Wärme leicht in phosphorige Säure und Phosphorwasserstoff zersetzt, und diese Zersetzung nach G e u t h e r <sup>1)</sup> schon bei 100° beginnt und zwischen 110° und 115° vollständig ist <sup>2)</sup>, so konnte der bei dem Versuch entstandene Schwefelwasserstoff durch die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf den Schwefel erzeugt worden sein, deshalb wurde die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Schwefel durch einen Versuch festgestellt. Der Phosphorwasserstoff wurde durch Digeriren von Phosphor mit Barytwasser entwickelt, gewaschen und alsdann über Schwefelblumen geleitet, die sich in einem Destillationsgefäß befanden. Vor dem Beginn der Gasentwicklung wurde der ganze Apparat mit Wasserstoffgas gefüllt. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte durchaus keine Einwirkung. Erst nachdem im Wasserbade bis 100° C. erhitzt worden war, begann dieselbe, indem reichlich Schwefelwasserstoff entwich. Nach Beendigung derselben wurde erkalten gelassen und der Schwefel mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen. Als er darauf mit Wasser gekocht wurde, trat wiederum Schwefelwasserstoff auf, während in der Flüssigkeit Phosphorsäure enthalten war. Da Beides nur von durch Kochen mit Wasser zersetztem Phosphorsulfid herrühren kann, so wirkt also Schwefel auf Phosphorwasserstoff zersetzend ein nach der Gleichung:



Dass reines Wasserstoffgas bei 100° auf Schwefel keine Einwirkung äussert, was bei höherer Temperatur bekanntlich der Fall ist, wurde durch einen besonderen Versuch constatirt.

### III. Einwirkung von Wasserstoff im status nascens auf die unterphosphorige Säure.

Eine Partie unterphosphorige Säure wurde in verdünntem Zustande in einem Proberöhrchen mit Zinn zusammengebracht

<sup>1)</sup> Jenaische Zeitschrift, Bd. VII, p. 389 und Journal f. pract. Chemie, Bd. VIII, p. 370.

<sup>2)</sup> Neuerdings hat J. Thomsen Ber. d. chem. Gesellsch., Berlin, Bd. VII, p. 994) angegeben, dass die unterphosphorige Säure, wenn sie in einer Platinschale allmählich auf 110° und dann etwa 10 Minuten auf 130° erhitzt wird,



und alsdann Salzsäure zugefügt, um eine Wasserstoffentwicklung zu erzeugen. Bei gewöhnlicher Temperatur sowohl als auch beim Erwärmen war durchaus keine Veränderung der Substanz bemerkbar. Nachdem die Säure längere Zeit mit der Wasserstoffentwicklung in Berührung gewesen war, wurde dieselbe von dem zurückgebliebenen Zinn getrennt und das in Lösung übergegangene durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach dem Filtriren wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit durch Kochen verjagt und diese hierauf mit kohlensaurem Blei neutralisirt, um die vorhandene Säure in das Bleisalz überzuführen. Von dem gebildeten Chlorblei wurde die Flüssigkeit durch Filtration getrennt und auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Das so erhaltene unterphosphorigsaure Blei entsprach seiner Menge nach der angewandten Säure, es hatte also eine Veränderung der unterphosphorigen Säure in saurer Flüssigkeit durch Wasserstoff im Entstehungszustande nicht stattgefunden.

Ich versuchte, ob aus alkalischer Flüssigkeit sich entwickelnder Wasserstoff auf die unterphosphorige Säure einwirke, indem ich Natriumamalgam mit der wässrigen Lösung des Natriumsalzes der unterphosphorigen Säure zusammenbrachte.

5 Gr. Natriumhypophosphit wurden in ca. 30 Gr. Wasser gelöst und hierzu Natriumamalgam gegeben. Die Wasserstoffentwicklung ging auf die gewöhnliche Weise vor sich, ohne dass eine Einwirkung auf die Substanz wahrzunehmen gewesen wäre. Der Geruch nach Phosphorwasserstoff trat nicht auf, ebensowenig beim Erwärmen. Nach dem Verbrauch einer grösseren Menge des Amalgams wurde die Lösung mit Kohlensäure gesättigt und hierauf auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht. Die rückständige Salzmasse wurde wiederholt mit heissem Alkohol ausgelaugt, filtrirt und so nach dem Abdestilliren des letzteren wieder 5 Gr. Natriumhypophosphit gewonnen, soviel als angewandt worden war. Also auch der in einer alkalischen Flüssigkeit sich entwickelnde Wasserstoff wirkt nicht reducirend auf die unterphosphorige Säure ein.

Dasselbe negative Resultat wurde erhalten, als während der

---

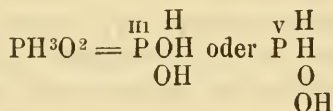
dieselbe beim Abkühlen des Gefässes unter 0° in „grossen Blättern“ krystallisiren soll. Dass diese Krystalle natürlich keine unterphosphorige Säure, sondern durch Zersetzung beim Erhitzen über 110° entstandene phosphorige Säure waren, versteht sich nach den obigen Angaben von selbst.



Einwirkung des Natriumamalgams die Flüssigkeit durch wiederholtes Zufügen von verdünnter Schwefelsäure angesäuert worden war.

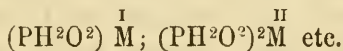
#### IV. Ueber die Basicität der unterphosphorigen Säure.

Bisher hat man in der unterphosphorigen Säure nur 1 Mgt. Wasserstoff durch Metalle ersetzen können und deshalb dieselbe als eine einbasische Säure bezeichnet. Die zweite Hydroxylgruppe, welche in ihr enthalten ist, wenn man sie vom trivalenten Phosphor ableitet, hat diese Ersetzung bis jetzt nicht gestattet. Dies ist bekanntlich der Grund, weshalb einzelne Chemiker die Existenz dieser zweiten Hydroxylgruppe in der unterphosphorigen Säure negiren und sie als einen Abkömmling des pentavalenten Phosphors betrachten:



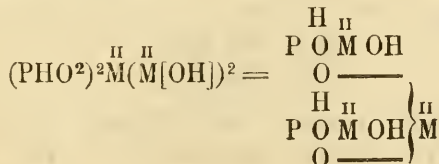
Bei seinen Versuchen „Ueber die Einwirkungen der Phosphorchloride auf die Phosphorsäuren“<sup>1)</sup> hat G e n t h e r vor längerer Zeit bereits Gründe angeführt, welche ihn nöthigen, den Phosphor in der unterphosphorigen Säure als dreierwerthig anzunehmen.

Ist fünfwerthiger Phosphor in der Säure enthalten, dann kann dieselbe nur neutrale Salze von den Formeln:



oder basische Salze von der Formel:  $(\text{PH}^2\text{O}^2) \overset{\text{II}}{\text{M}}(\text{OH})$  etc. bilden, ist aber dreierwerthiger Phosphor in ihr enthalten, dann können auch Salze von ihr existiren von der Formel:

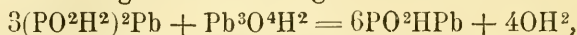
$(\text{PHO}^2) \overset{\text{I}}{\text{M}}^2; (\text{PHO}^2) \overset{\text{II}}{\text{M}}$  etc. und basische Salze von der Formel:



<sup>1)</sup> Jenaische Zeitschrift für Med u. Nat., Bd. V, p. 387.

Ich versuchte nun ein solches darzustellen und wählte dazu das Bleisalz, weil besonders das Blei die Fähigkeit besitzt, derartige Salze zu bilden.

Unter der Voraussetzung, dass Bleihypophosphit mit Bleihydroxyd nach folgender Gleichung sich umsetzen würde:



brachte ich 10 Gramm unterphosphorigsaures Blei in einen geräumigen Kolben und löste dasselbe in viel Wasser, welches vorher durch anhaltendes Kochen völlig von Kohlensäure befreit worden war. Hierzu fügte ich dann 6,8 Gr. reines, fein geriebenes Bleihydroxyd ( $\text{Pb}^3\text{O}^4\text{H}^2$ ). Um alle Kohlensäure abzuhalten, brauchte ich den Kolben mit einem umgekehrten Kühler in Verbindung, dessen oberes Ende mit einem rechtwinklig gebogenen und nach unten gerichteten längeren Rohr versehen war, und erhitze alsdann die Flüssigkeit bis zum Sieden, während zweier Tage lang fast ohne Unterbrechung.

Nach einigem Kochen schon setzte sich am Kolben ein gelblichgraues krystallinisches Pulver ab, dasselbe wurde nach den Erkalten des Kolbens von der Mutterlauge getrennt, mit ausgekochtem Wasser vollkommen ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Mutterlauge wurde darauf zur Trockne eingedampft und dadurch 5 Gramm von dem angewandten unterphosphorigsaurem Blei unverändert zurückgehalten. Die fehlenden 5 Gramm waren mithin in Verbindung gegangen.

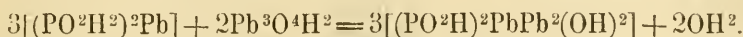
Das erhaltene krystallinische Pulver zeigte sich unter dem Mikroskop vollkommen homogen aus durchsichtigen nadelförmigen Krystallen bestehend. Es wurde bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet, wobei es nichts an Gewicht verlor. Hierauf wurde es in Salpetersäure gelöst und das Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, nach dem Filtriren wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt und die unterphosphorige Säure nach <sup>1)</sup> G e u t h e r's Angabe mit Königswasser zu Phosphorsäure oxydirt. Dieselbe wurde alsdann als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Die Analyse ergab:

78,5% Blei und  
7,9% Phosphor.

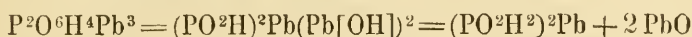
Das Salz:  $\text{PO}^2\text{HPb}$  verlangt 76,4% Blei und 11,4% Phosphor, das Salz:  $(\text{PO}^2\text{H})^2\text{Pb}(\text{Pb}[\text{OH}])^2$  dagegen: 79,3% Blei und 7,9%

<sup>1)</sup> Jenaische Zeitschrift, Bd. V, p. 386.

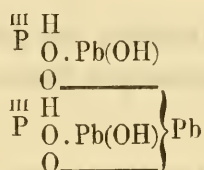
Phosphor. Das analysirte Salz hat also diese letztere Zusammensetzung.<sup>1)</sup> Es geht dies auch daraus hervor, dass bei seiner Bildung, nicht, wie oben angeführt, auf 1 Mgt.  $\text{Pb}^3\text{O}^4\text{H}^2$  verbraucht wurden 3 Mgt.  $(\text{PO}^2\text{H}^2)^2\text{Pb}$ , sondern nur die Hälfte, der Hergang also nach der Gleichung verlief:



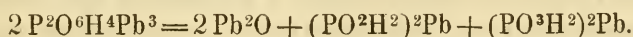
Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel:



und seine Constitution ist:



Das Salz kann bis zu  $210^\circ\text{C}$  erhitzt werden, ohne irgend etwas an Gewicht zu verlieren, bei  $150^\circ\text{C}$  fängt es aber dabei an, sich grau zu färben und bei  $180^\circ\text{C}$  ist es vollkommen schwarz. Diese Farbenveränderung hängt jedenfalls mit der Bildung von Bleisuboxyd zusammen und verläuft wohl unter gleichzeitigem Entstehen von neutralem Bleihypophosphit und saurem Bleiphosphit nach der Gleichung:



Die Existenz dieses basischen Bleisalzes erklärt nun vollkommen die Constitution der unterphosphorigen Säure. Es kann der Phosphor derselben nicht fünfwerthig sein, sondern er ist dreiwertig. Sie ist demnach ganz analog wie die phosphorige Säure

<sup>1)</sup> Die Analyse des Salzes von einer zweiten Darstellung ergab: 77,1 Proc. Blei und 7,7 Proc. Phosphor. Das Blei war hier sogleich mittelst Schwefelsäure ausgefällt worden. Wenn diese Zahlen etwas mehr als die obigen von den Werthen, welche die Formel verlangt, abweichen, so hat das vielleicht in einem geringen Wassergehalt, den die Krystalle enthalten, seinen Grund, die gefundenen Mengen von Phosphor und Blei stehen aber auch hier, wie beim ersteren Salz im Mischungsgewichtsverhältniss = 2 : 3, denn

$$\frac{78,5}{207} = 0,380 = 3 \quad \text{und} \quad \frac{77,1}{207} = 0,372 = 3$$

$$\frac{7,9}{31} = 0,255 = 2 \quad \text{und} \quad \frac{7,7}{31} = 0,248 = 2$$

constituirt und unterscheidet sich von jener nur dadurch, dass ihr dreiwerthiger Phosphor nur zwei Hydroxylgruppen und ein freies Wasserstoffatom bindet, während der der phosphorigen Säure seine drei Affinitäten zu drei Hydroxylgruppen äussert. Ihre Constitution ist demnach:



## V. Versuche zur Darstellung des Aethers der unterphosphorigen Säure.

---

### 1. Einwirkung von Jodäthyl auf unterphosphorigsauren Baryt.

Das bei diesem Versuche angewandte Baryumsalz war auf die gewöhnliche Weise durch Kochen von Barytwasser mit Phosphor dargestellt worden. Da es mir gelang, ausgezeichnet schöne Krystalle von 20 Mm. Länge und 3 Mm. Dicke zu erhalten, so führte ich eine Krystallwasserbestimmung mit denselben aus. Nach Rammelsberg's neuester Arbeit<sup>1)</sup> krystallisirt der unterphosphorigsaure Baryt mit 1 Molekül Wasser. Auch theilt er mit, dass derselbe vollständig und ohne Zersetzung sein Wasser zwischen 100 und 200°C verliere. Das von mir dargestellte Baryumsalz

enthielt ebenfalls auf 2 Mischungsgewichte Salz (Ba) 1 Mischungsgewicht Krystallwasser, denn beim Erhitzen bis 125°C verlor dasselbe 5,9%. Von dieser Temperatur ab kann es bis 165°C erhitzt werden, ohne weitere Gewichtsabnahme, wird dasselbe aber höher erhitzt, so fängt es an, Phosphorwasserstoff zu entwickeln,

sich also zu zersetzen. Die Formel  $2\text{PO}^2\text{H}^2\text{Ba} + \text{OH}^2$  verlangt 6,3% Wasser. Da nun aber ohne Zersetzung des Salzes überhaupt nur 5,9% Krystallwasser können vertrieben werden, so ist die Entfernung sämmtlichen Krystallwassers ohne theilweise Zersetzung nicht möglich. —

---

<sup>1)</sup> Berichte d. d. chem. G. in Berlin, 5. Jahrgang, p. 492.



In der Voraussetzung, dass Jodäthyl auf unterphosphorigsauren Baryt nach der Formel:

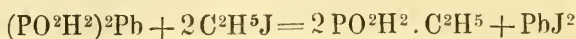


einwirke, brachte ich beide Substanzen in diesem Verhältniss zusammen. Auf 15 Gramm bei 100°C getrocknetes Baryumhypophosphit berechneten sich ungefähr 19 Gr. Jodäthyl. Letzteres wurde bei den folgenden Versuchen stets im Ueberschuss angewendet. Beide Körper wurden in eine Röhre von starkem böhmischen Glas eingeschlossen und, da bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung erfolgte, im Luftbade auf 100°C erhitzt. Da keine sichtbare Veränderung der Substanz wahrzunehmen war, so wurde dieselbe nach und nach einer Temperatur von 190°C ausgesetzt. Bei 200°C explodirte die Röhre, wobei ein sehr starker Geruch nach Phosphorwasserstoff verbreitet wurde. Der Versuch wurde wiederholt; dieses Mal die Substanz aber nur bis 190°C erhitzt, um eine abermalige Explosion zu vermeiden. Es wurden angewandt 12 Gramm Baryumhypophosphit und 15 Gramm Jodäthyl. Nach mehr als 6stündigem Erhitzen auf 190°C wurde die Röhre geöffnet und die Flüssigkeit von dem festen Salze im Wasserbade abdestillirt. Dieselbe siedete bei 72°C, ging hier constant über und ergab eine Gewichtsmenge von 15 Gramm. Sie bestand aus reinem Jodäthyl. Die Analyse des Salzes ergab, dass dasselbe fast reiner unterphosphorigsaurer Baryt war. Man kann, vom Baryumsalz der unterphosphorigen Säure ausgehend, auf diese Weise also zum Unterphosphorigsäure-Aethyläther nicht gelangen, da bei 190° Jodäthyl und unterphosphorigsaurer Baryt nicht auf einander einwirken. Die beim Erhitzen auf 200°C erfolgte Explosion war jedenfalls die Folge der Zersetzung des unterphosphorigsauren Barytes für sich, denn dieselbe beginnt bekanntlich bei dieser Temperatur, wobei ein Gemenge von Pyro- und Metaphosphat und Phosphorwasserstoff entsteht.

## 2. Einwirkung von Jodäthyl auf unterphosphorigsaures Blei.

Das angewandte Bleisalz stellte ich mir aus dem unterphosphorigsauren Baryt dar, indem ich denselben in Wasser löste, durch einen kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure den Baryt ausfällte, und nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Barytes

das Filtrat mit kohlensaurem Blei in der Hitze behandelte. Die Lösung wurde alsdann zur Krystallisation eingedampft. Das auf diese Weise erhaltene Salz war vollkommen rein. — Nach der Formel:

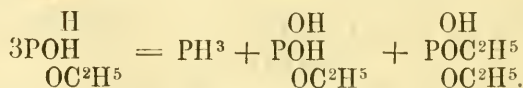


wurden nun beide Substanzen zusammengebracht. 10 Gramm fein geriebenes Bleihypophosphit und 10 Gramm Jodäthyl wurden in eine Röhre von starkem böhmischen Glas eingeschlossen und im Oelbade einer allmählich steigenden Temperatur ausgesetzt. Erst bei 130°C begann eine schwache Einwirkung, indem das früher vollkommen weisse Salz anfang, eine gelbliche Farbe anzunehmen. Eine vollständige Einwirkung ging indess erst bei einer Temperatur von 170°C vor sich. Ausser gelbem Jodblei hatte sich eine weisse Masse in ziemlich gut ausgebildeten Krystallen ausgeschieden. Die Flüssigkeit war bis auf einen sehr geringen Theil verschwunden.

Beim Oeffnen der Röhre war ein starker Druck bemerkbar; es entwich dabei ein brennbares, indess nicht sich selbst entzündendes Gas vom Geruch des Phosphorwasserstoffs.

Der Inhalt der Röhre wurde wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen und dieser im Wasserbade abdestillirt. Dabei blieb eine zähe, dickölige Flüssigkeit zurück, welche beim Erhitzen im Destillationsgefäss stark aufschäumte und unter Entwicklung eines brennbaren Gases sich zersetzte. Die geringe Menge, welche entstanden war, reichte zu einer Analyse nicht aus.

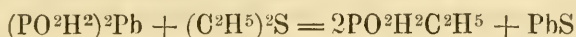
Da nun beim Oeffnen der Röhre sehr viel Phosphorwasserstoff entwich, das unterphosphorigsaure Blei aber bei einer Temperatur von 170°C., bis zu welcher die Röhre erhitzt worden war, noch keinen solchen entwickelt, so kann derselbe nur das Zersetzungsproduct einer gebildeten Verbindung, wahrscheinlich des unterphosphorigsauren Aethyläther gewesen sein, indem derselbe bei 170° in Phosphorwasserstoff, Monoäthyl- und Diaethylphosphorige Säure zerfallen ist nach der Gleichung:



Auch auf diese Weise kann also der Unterphosphorigsaure-Aethyläther nicht erhalten werden.

### 3. Einwirkung von Schwefeläthyl auf unterphosphorigsaures Blei.

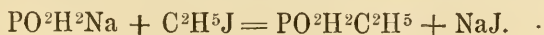
In der Voraussetzung, dass Bleihypophosphit und Schwefeläthyl bei der bekannten grossen Affinität des Schwefels zum Blei sich nach der Gleichung:



leichter umsetzen würden, brachte ich zu 8 Gramm unterphosphorigsaurem Blei 2,2 Gramm Schwefeläthyl und schloss dieselben ebenso wie bei den vorigen Versuchen in eine Glasröhre ein, die im Oelbade erhitzt wurde. Bei einer Temperatur von  $150^\circ$  schien eine Einwirkung zu beginnen, indem die Substanz anfang, eine etwas graue Farbe anzunehmen. Nachdem die Röhre mehrere Stunden bei dieser Temperatur erhalten worden war, wurde sie nach dem Erkalten geöffnet. Dabei entwich Phosphorwasserstoff. Die in der Röhre befindliche Flüssigkeit wurde abdestillirt. Sie siedete bei  $91^\circ$  und ergab eine Gewichtsmenge von 2,2 Gr. Es wurde mithin das ganze angewandte Schwefeläthyl unverändert zuzück erhalten, ein Beweis, dass eine wesentliche Einwirkung bei dieser Temperatur nicht stattgefunden hatte. Der beim Öffnen des Rohres entweichende Phosphorwasserstoff rührte wohl von etwas zersetztem unterphosphorigsauren Blei her, denn die Untersuchung des festen Rückstandes ergab, dass derselbe allerdings zum grössten Theil aus unterphosphorigsaurem Salz bestand, indess war ein kleiner Theil doch in phosphorigsaures Salz verwandelt worden.

### 4. Einwirkung von Jodäthyl auf unterphosphorigsaures Natron.

Indem ich voraussetzte, beide Substanzen würden nach der Formel:



auf einander einwirken, brachte ich dieselben in dem hierzu nöthigen Verhältniss zusammen. Das Natriumsalz wurde bei

100° C. getrocknet, fein gerieben und ganz ähnlich wie bei den früheren Versuchen mit Jodäthyl in eine Röhre von böhmischem Glas eingeschlossen. Es wurden angewandt 4 Gramm Salz und 8 Gramm Jodäthyl. Bei 150° C. zeigte sich noch nicht die geringste Einwirkung. Bei 160° C. explodirte die Röhre. Es wurde deshalb eine neue Röhre gefüllt und längere Zeit bei einer Temperatur von nahezu 160° C. erhalten. Nach dem Erkalten wurde sie geöffnet und ihr Inhalt untersucht. Beim Oeffnen des Rohres entwich Phosphorwasserstoff. Die Flüssigkeit wurde im Wasserbade abdestillirt. Sie siedete bei 72° C. und ergab eine Gewichtsmenge von nahezu 8 Gramm, soviel also als angewandt worden war. Das Salz war zum grossen Theil auch unverändert geblieben; nur ein kleiner Theil war unter Zersetzung in phosphorigsaures Salz übergegangen, wovon der beim Oeffnen des Rohres in geringer Menge entweichende Phosphorwasserstoff herrührte. Es war mithin auch nicht gelungen, vom Natriumsalz ausgehend, zum Aethyläther der unterphosphorigen Säure zu gelangen.

##### 5. Einwirkung eines Gemisches von Alkohol und Schwefelsäure auf unterphosphorigsaures Natron.

10 Theile unterphosphorigsaures Natron wurden in ein Gemisch von 15 Theile Schwefelsäure und 6 Theile Alkohol eingetragen. Es geschah dieses in einer mit einem Kühler verbundenen Retorte. Nun wurde gelinde erwärmt und die Flüssigkeit abdestillirt. Nachdem diese abdestillirt war, begann plötzlich unter weissgelblicher Trübung des vorher klaren Retorteninhaltes eine so heftige Gasentwicklung, dass in Folge derselben die Retorte explodirte. Das sich so plötzlich entwickelnde Gas war schwefelige Säure, durch reducirende Wirkung der unterphosphorigen Säure auf Schwefelsäure entstanden, wie der Geruch wahrnehmen liess. Der vor der Explosion übergegangene Alkohol trübte sich auf Zusatz von Wasser und schied etwas ölige Substanz aus. Dieselbe war indess in so geringer Menge nur vorhanden, dass sie nicht weiter untersucht werden konnte.

---

Interessant schien mir ferner das Verhalten des Zweifach-Jodphosphors zu Natriumalkoholat. Da meines Wissens



dieser Versuch noch nicht ausgeführt worden ist, so wurde er von mir angestellt. Der Zweifach-Jodphosphor verhält sich meist wie ein Gemenge von Phosphor und Phosphortrijodid. Deshalb wurde zunächst das Verhalten des Phosphors zu Natriumalkoholat untersucht.

## 6. Einwirkung von Phosphor auf Natriumalkoholat.

Mit Hülfe von käuflichem absoluten Alkohol frisch bereitetes Natriumalkoholat wurde mit einigen Stückchen Phosphor in einem Kölbchen, welches mit einem durch Quecksilber abgeschlossenen Kühler verbunden war, zusammengebracht. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkten beide Substanzen nicht auf einander ein. Bei gelinder Erwärmung begann aber sofort eine lebhafte Entwicklung von Gas, welches einen an Phosphorwasserstoff erinnernden, aber nicht so knoblauchartigen, sondern mehr aetherischen reineren Geruch besass.

Die Substanz wurde nun so lange mässig erwärmt, als die Gasentwicklung andauerte, erkalten gelassen und darauf mit Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit, und vorzüglich beim Erwärmen begann nun abermals eine lebhafte Entwicklung desselben Gases. Da dasselbe Aethylphosphine enthalten konnte, so wurde es bei einem neuen Versuch durch concentrirte Salzsäure geleitet. Weder Platinichlorid noch Jodsäure zeigten indess das Vorhandensein dieser Körper an. Da das Gas ausserdem leicht entzündlich war und sich schon entzündete, wenn es mit rauchender Salpetersäure in Berührung kam und dabei mit weisser Flamme verbrannte, so war es wohl wahrscheinlich, dasselbe sei nur Phosphorwasserstoff, dessen Geruch durch eine Beimengung, vielleicht von Alkoholgas modificirt worden sei. Der Versuch hat dies wirklich bestätigt, denn, um mich zu überzeugen, ob wirklich Phosphorwasserstoff von Alkohol in solcher Menge absorhirt werde, dass es nach Zusatz von Wasser, vorzüglich beim gelinden Erwärmen perlend daraus entweiche und den eigenthümlich ätherischen Geruch annehme, leitete ich solches, aus Natronlauge und Phosphor bereitet und durch Wasser gewaschen, in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Apparate über 1 Stunde lang in absol. Alkohol. Als derselbe darauf mit Wasser in gleicher Weise wie früher behandelt wurde, trat die gleiche Erscheinung ein. Das Gas entwich in Bläschen und hatte den mehr ätherischen reineren Geruch angenommen. Ob dieser letztere wirklich durch eine geringe Bei-

mengung von Alkoholdampf so modificirt wird, oder ob vielleicht der knoblauchartige Geruch des gewöhnlichen Gases einer geringen Beimengung von Phosphordihydrit zuzuschreiben ist, welches in Alkohol verbleibt, wage ich nicht zu entscheiden.

Die nach der Einwirkung verbleibende Flüssigkeit wurde im Wasserbade vom Alkohol befreit, der zwischen 78 und 80° überdestillirte, der Rückstand mit Wasser versetzt und die Lösung von dem zurückbleibenden fein vertheilten rothen Phosphor abfiltrirt. Alsdann wurde sie mit Schwefelsäure schwach angesäuert, vom ausgeschiedenen schwefelsauren Natron durch Filtration getrennt, das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und die feste Masse wiederholt mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand mit Baryumcarbonat neutralisirt und zur Krystallisation gebracht. Das auskrystallisirende Salz war reiner unterphosphorigsaurer Baryt. Die Einwirkung war also trotz des viel vorhandenen Alkohols doch so verlaufen, wie wenn nur Natriumhydroxyd angewandt gewesen wäre, die Aethylgruppe war also nicht mit in Wechselwirkung getreten.

## 7. Einwirkung von Zweifach-Jodphosphor auf Natriumalkoholat.

Die beiden Körper wurden in der Weise auf einander einwirken gelassen, dass zu 40 Gramm Natriumalkoholat, welches in einer grösseren, mit umgekehrten Kühler verbundenen Retorte sich befand, frisch dargestellter Zweifach-Jodphosphor gebracht wurde. Dieser befand sich in einem Kochfläschchen, dessen Hals mit dem Tubulus der Retorte durch Gummischlauch verbunden war.

Die Einwirkung ist so lebhaft und findet statt unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas und Auftreten eines dicken weissen Rauches. Der Jodphosphor wurde deshalb ganz vorsichtig und in kleinen Portionen zugegeben. Angewandt wurden davon 25 Gramm.

Nach Beendigung der Einwirkung wurde im Wasserbade abdestillirt. Es ging sehr viel Alkohol über. Beim Versetzen desselben mit Wasser trübte er sich unter Ausscheidung eines schweren Oeles. Dasselbe wurde von der darüber stehenden Flüssigkeit

getrennt und entwässert. Es siedete bei  $72^{\circ}\text{C}$  und hatte die Eigenschaften des Jodäthyls.

Nachdem alles aus dem Wasserbade Uebergehende abdestillirt worden war, wurde die zurückgebliebene rothe Substanz, die mit Flüssigkeit durchtränkt erschien, wiederholt mit absolutem Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine dickflüssige Flüssigkeit zurück, welche noch eine Spur Jodäthyl enthielt, zum grossen Theil aber erst bei  $191^{\circ}\text{C}$  siedete, also den Siedepunkt des Phosphorigsäure-Aethyläthers besass. Auch der Geruch und die sonstigen Eigenschaften der Substanz stimmten mit dieser Verbindung überein. Während dieser Aether überdestillirte, schied sich etwas weisses Salz aus, von dem die Untersuchung ergab, dass es Natriumphosphit war, jedenfalls durch die Zersetzung von im Aether mitgelöstem äthylphosphorigsaurem Salz entstanden. Die Flüssigkeit war mithin der Hauptmenge nach Phosphorigsäure-Aethyläther.

Der nach dem Ausziehen mit Aether zurückgebliebene Rückstand wurde nun mehrfach mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus dem alkoholischen Auszuge schied sich nach dem Abdestilliren des Alkohols eine grosse Menge weisses Salz aus. Dasselbe begann nach kurzer Zeit eine gelbliche Farbe anzunehmen, es war fast reines Natriumjodid.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde schliesslich noch wiederholt mit Wasser ausgekocht. Nachdem vom unlöslichen Rückstande abfiltrirt und die Lösung zur Trockne eingedampft worden war, blieb eine weisse Salzmasse zurück, die ein Gemenge von Jod-Natrium, phosphorsaurem und unterphosphorigsaurem Natrium darstellte.

Der nun schliesslich zurückgebliebene, in Aether, Alkohol und Wasser unlösliche Rückstand wurde so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, als er noch sauer reagirte. Er wurde alsdann unter der Luftpumpe völlig getrocknet und auf seinen Phosphorgehalt untersucht. Der Phosphor wurde als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia bestimmt. Die Analyse ergab  $94,3\%$  davon. Er bestand demnach der Hauptsache nach aus amorphem Phosphor.

Bei der Einwirkung von Zweifach-Jodphosphor auf Natriumalkoholat waren also entstanden: Phosphor, Jodäthyl, Phosphorigsäure-Aethyläther, Jod-Natrium, phosphorigsaures und unterphos-

phorigsaures Natrium. Davon, dass eine Aethylverbindung der unterphosphorigen Säure entstanden wäre, war keine Andeutung vorhanden.

---

Die in vorstehender Arbeit beschriebenen Versuche wurden im hiesigen chemischen Universitäts-Laboratorium unter Leitung des Herrn Professor Geuther ausgeführt.

Jena, im August 1874.

---



# Ueber die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Trichloressigsäure.

Von

**Dr. Georg Klien.**

Nachdem Heintz<sup>1)</sup> durch die Behandlung von Monochloressigsäure mit alkohol. Natriumalkoholat das Natriumsalz der Aethylglycolsäure und Schreiber<sup>2)</sup> durch die analoge Einwirkung aus Dichloressigsäure das Natriumsalz der Diäthylglyoxylsäure erhalten hatte, war noch zu versuchen, ob auch bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Trichloressigsäure das Natriumsalz der Triäthylloxalsäure gebildet würde. Zu diesem Zwecke habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Geuther folgende Versuche angestellt.

Da die Trichloressigsäure durch Basen bekanntlich leicht zersetzt wird in Chloroform und Kohlensäure, so habe ich zu den Versuchen zunächst den Aether dieser Säure verwandt, um so vielleicht eine beständigere Verbindung im Aether der Triäthylloxalsäure zu erhalten.

1. Versuch: Trichloressigsäureäther wurde mit alkoholischem völlig weissem Natriumalkoholat in der Weise zusammengebracht, dass 1 Mgt. desselben mit der gleichen Menge wasserfreien Acthers gemischt zu 3 Mgte des in einem mit umgekehrtem Kühler verbundenen Kolben befindlichen Natriumalkoholats langsam tropfen gelassen wurde. Die Einwirkung fand ruhig und ohne Gasentwicklung, aber unter Bräunung statt. Schliesslich

<sup>1)</sup> Poggend. Annal., Bd. 109, p. 301.

<sup>2)</sup> Jenaische Zeitschrift für Med. u. Naturw. Bd. 5, p. 371.

wurde der Kolben im Wasserbade so lange zum gelinden Sieden erhitzt, bis das feste Natriumalkoholat verschwunden und an seiner Stelle nur fein zertheiltes Kochsalz zu bemerken war. Darauf wurde erkalten gelassen, die braune ätherische Lösung abgegossen, der Rückstand wiederholt mit Aether nachgewaschen, die erhaltenen Flüssigkeiten filtrirt und im Wasserbade der Aether abdestillirt. Da sich eine geringe Menge Salz aus der zurückgebliebenen Flüssigkeit auszuschcheiden begann, so wurde dieselbe erst über Schwefelsäure gestellt, um den Aether vollständig zu entfernen, darauf vom Salzrückstand abgegossen und der Destillation unterworfen. Das Salz erwies sich als trichloressigsäures Natrium, denn bei einer mit Schwefelsäure ausgeführten Natriumbestimmung wurden erhalten 12,4 Proc. Natrium, während das trichloressigsäure Salz 12,5 Proc. davon verlangt. Bei der Destillation des Abgegossenen ergab sich, dass die Hauptmenge zwischen 143° u. 146° unverändert destillirte und darin sowohl, wie in seinem Geruch, mit dem dreibasischen Ameisensäureäther übereinstimmte. Die Identität mit dieser Verbindung wurde durch eine Analyse bestätigt:

0,2379 Gr. Substanz ergaben 0,4934 Gr. Kohlensäure, entspr. 0,13456 Gr. = 56,6 Proc. Kohlenstoff und 0,2341 Gr. Wasser, entspr. 0,02601 Gr. = 10,9 Proc. Wasserstoff.

Die Formel:  $\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$  verlangt: 56,8 Proc. Kohlenstoff und 10,9 Proc. Wasserstoff.

Der ursprüngliche Salzrückstand enthielt neben Natriumchlorid eine beträchtliche Menge von äthylkohlensaurem und kohlensaurem Salz.

Es wurde also auf diese Weise nicht der Aether der Triäthyloxalsäure, sondern es wurden nur die Umsetzungsproducte, welche derselbe mit Natriumhydroxyd, resp. Wasser geben kann, erhalten. Das dazu nöthige Wasser, welches aus dem Natriumalkoholat Alkohol und Natriumhydroxyd bildete, mag zum geringen Theil wohl auch in dem angewandten abs. Alkohol enthalten gewesen sein, zum grösseren Theil ist es aber jedenfalls unter Erzeugung der braunen harzartigen Producte gebildet worden.



2. Versuch. Trichloressigsäureäther mit dem

gleichen Volum abs. Alkohols vermischt, wurde zu alkoholhaltigem Natriumalkoholat, das sich in einer Retorte, deren aufsteigender Hals mit einem Kühler verbunden war, befand, tropfen gelassen. Während der Darstellung des Natriumalkoholates sowohl, als während der Einwirkung, war die Luft durch einen Wasserstoffstrom abgehalten worden, so dass eine Bräunung des Natriumalkoholates durch diese nicht eintreten konnte. Kurze Zeit blieb die Mischung anfangs in der Kälte ohne Veränderung, bald fand aber eine Trübung der Flüssigkeit durch sich ausscheidendes Salz statt. Die Retorte wurde nun im Wasserbade erwärmt, wobei die Umsetzung wieder unter Bräunung der Flüssigkeit rasch von statten ging. Die braune Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Salz abgegossen und im Wasserbade der Alkohol abdestillirt. Der verbleibende geringe Rückstand besass den Geruch des dreibasischen Ameisensäureäthers und seinen Siedepunkt. Das rückständige Salz bestand aus Natriumchlorid und Natriumcarbonat.

3. Versuch. Da die Zersetzung des vielleicht erst gebildeten Triäthylloxalsäureäthers durch überschüssige Basis vorzüglich in der Wärme statthaben konnte, so wurde ein erneuter Versuch angestellt und die Mischung des Trichloressigsäureäthers mit dem alkoholhaltigem Natriumalkoholat während mehrerer Tage in der Kälte bei einer Temperatur von  $+5^{\circ}$  bis  $+10^{\circ}$  in einer Wasserstoffgasatmosphäre sich selbst überlassen. Danach wurde die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Salz abgegossen, letzteres mit wenig Alkohol auf ein Filter gespült und nachgewaschen. Um aus der erhaltenen alkohol. Lösung etwa vorhandenes Natriumalkoholat abzuscheiden, wurde ferner Kohlensäuregas in dieselbe geleitet und das gebildete ätherkohlensäure Salz mittelst Aether ausgeschieden. Nach dem Abfiltriren wurde das Filtrat aus dem Wasserbade destillirt, wobei sich unter Abseheidung von Natriumcarbonat Chloroform mit verflüchtigte. In der Lösung befand sich demnach trichloressigsäures Salz, welches eine Umsetzung in der Kälte nicht erfahren hatte. Das ursprünglich ausgeschiedene Salz bestand wieder aus Natriumchlorid und Natriumcarbonat, betrug seiner Menge nach aber nur den dritten Theil von dem des vorigen Versuches, auf gleiche Mengen berechnet.

4. Versuch: Da es nicht gelingen wollte, mit Hilfe des Aethers der Trichloressigsäure den Triäthylloxalsäureäther zu erhalten, so wurde versucht, ob vielleicht bei Einwirkung der Tri-

chloressigsäure selbst auf das Natriumalkoholat das Natriumsalz dieser Säure gebildet werden könne. Auf 1 Mgt. Trichloressigsäure wurden 4 Mgt. Natriumalkoholat angewandt, und im Wasserbade die Reaction beendet. Es waren nur Spuren von dreibas. Ameisensäureäther gebildet, dafür aber neben Natriumchlorid und Natriumcarbonat, ameisensaures Salz, das durch Destillation mit Weinsäure vom Chlorid getrennt wurde. Die übergegangene Ameisensäure wurde an ihren charakteristischen Reactionen und durch die Analyse des Natriumsalzes erkannt. Die gefundene Natriummenge betrug: 33,9 Proc., soviel wie die Berechnung verlangt.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass bei der Einwirkung von alkoholfreiem oder alkoholhaltigem Natriumalkoholat auf Trichloressigsäureäther oder Trichloressigsäure Abkömmlinge der Triäthylxalsäure nicht erhalten werden können, an Stelle derselben vielmehr ihre Zersetzungsproducte auftreten.

Jena, Univ.-Laboratorium, Sommer 1874.

---



# Ueber die Darstellung des Monochlor-Diäthoxyl-Aethan.

Von

**Dr. Georg Klien.**

Bekanntlich haben Fischer und Geuther<sup>1)</sup> die Einwirkung des Perchloräthyleus auf Natriumalkoholat untersucht und dabei, ausser einbasischem Dichloressigsäureäther, diäthylglyoxylsaures Natrium noch zwei ölförmige Producte erhalten, von denen dann später Geuther und Brockhoff<sup>2)</sup> zeigten, dass dieselben dreibasischer Dichloressigsäureäther und Trichlor-Aethoxyl-Aethylen seien. Mit Ausnahme der letzteren Verbindung leiteten sich die übrigen Producte vom Aethan ab, dessen Typus aus dem des Aethylens durch Einwirkung resp. Aufnahme von Alkohol oder Wasser hervorgegangen war. Geuther und Brockhoff<sup>3)</sup> erhielten ferner bei der analogen Einwirkung auf Dichloräthylenchlorid neben Monochloressigsäure-Aether und ätherglycolsäurem Salz das Dichlor-Aethoxyl-Aethylen und fanden weiter, dass das Monochloräthylenchlorid bei gleicher Behandlung zunächst in Dichloräthylen verwandelt wird. Ich habe nun die Einwirkung von Natriumalkoholat auf diese letztere Verbindung in der Voraussetzung, dass dabei analoge Producte entstehen würden, untersucht und in der That gewöhnlichen Essigsäureäther, aber nicht das erwartete Monochlor-Aethoxyl-Aethylen, sondern das Monochlor-Diäthoxyl-Aethan erhalten.

---

<sup>1)</sup> Jenaische Zeitschrift f. Medicin u. Naturw. Bd. I, p. 47.

<sup>2)</sup> Ebendas. Bd. VII, p. 360.

<sup>3)</sup> Ebendas. Bd. VII, p. 368 und 372.

Das Dichloräthyleu wurde aus Monochloräthylenchlorid und alkoholischer Kalilösung dargestellt, rectificirt und mit der berechneten Menge alkoholischen Natriumalkoholats in einem Cylinder mit gutschliessendem Glasstöpsel, der mit Blase und Papier fest überbunden wurde, in ein Wasserbad gestellt, das zunächst auf 40—50° erhitzt wurde. Bei dieser Temperatur findet Verflüssigung und beginnende Abscheidung von Natriumchlorid statt. Mehrere Stunden wird diese Temperatur erhalten und darauf langsam bis zum Sieden erhitzt. Als keine Abscheidung von Kochsalz mehr eintrat, wurde erkalten gelassen, der Inhalt mit Wasser vermischet, wobei Auflösung des Salzes und Oelabscheidung stattfindet. Das Oel wurde abgehoben, mit Calciumchloridlösung wiederholt gewaschen und über Calciumchlorid zu trocknen versucht. Da beim Zumischen von trockenem Calciumchloridpulver aber plötzlich eine starke Erwärmung und starkes Aufwallen unter Salzsäureentwicklung und Verbreitung des Geruches nach Essigäther eintrat, so wurde der Cylinder schnell in kaltes Wasser gestellt und wieder etwas Wasser zugefügt, um das Chlорcalciumpulver, dem diese Reaction zugeschrieben werden musste, zu lösen. Die neu abgehobene Flüssigkeit wurde nun durch wiederholte Rectification vom Wasser befreit und in zwei Theile zerlegt. Der eine siedete gegen 74° und erwies sich als reiner Essigäther, der andere besass den Siedepunkt 155° und gab bei der Analyse folgende Werthe:

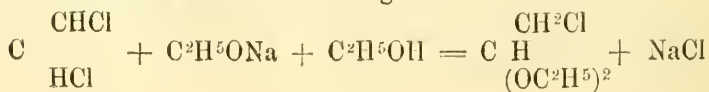
0,2278 Gr. lieferten 0,2138 Gr. Argentichlorid, entspr. 0,053 Gr. = 23,3 Proc. Chlor.

0,1607 Gr. gaben 0,2736 Gr. Kohlensäure, entspr. 0,0751 Gr. = 46,8 Proc. Kohlenstoff und 0,1212 Gr. Wasser entspr. 0,01347 Gr. = 8,4 Proc. Wasserstoff.

Darnach hat die Substanz die Formel:  $C^6H^{13}ClO^2$  und ist also Monochlor-Aethoxyl-Aethan:

	ber.	gef.
$C^6$	= 47,2	46,8
$H^{13}$	= 8,5	8,4
$Cl$	= 23,3	23,3
$O^2$	= 21,0	—
	<hr/> 100,0	

Es entsteht nach der Gleichung:



Das Monochlor-Diäthoxyläthan ist eine eigenthtümlich aromatisch riechende farblose ölige Flüssigkeit von 155° Siedepunkt und einem spec. Gewicht bei 15° = 1,026.

Eine weitere Untersuchung, welche ausgeführt werden soll, wird die wirkliche Constitution dieser Verbindung noch ergeben müssen.

Jena, Univ.-Laboratorium, Sommer 1874.

---

# Ueber die Einwirkung verschiedener Körper auf Nitroäthan.

Von

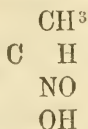
**Dr. H. Werner.**

Victor Meyer hat bei seinen Untersuchungen über das Nitroäthan und die ihm verwandten Körper angenommen, dass es eine Nitrogruppe enthalte und ihm die Formel  $\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{array}$  gegeben.

Damit lassen sich allerdings viele Reactionen erklären, einige jedoch bleiben schwer verständlich, wie die Thatsache, dass sich ein an den Kohlenstoff geknüpfter Wasserstoff mit der grössten Leichtigkeit bei der Einwirkung von Metallhydroxyden gegen Metalle auswechseln lässt. Denn die Annahme, dass der Wasserstoff, der mit einer Nitrogruppe zusammen an denselben Kohlenstoff gebunden ist, durch diese Nitrogruppe dazu disponirt würde, sich gegen Metalle auszuwechseln, ist keine Erklärung. Für sich thut es der Wasserstoff eben nicht, sondern nur wenn eine Nitrogruppe neben ihm vorhanden ist. Es muss also ein Einfluss auf ihn von Seiten der Nitrogruppe ausgeübt werden, den man chemisch nur begreifen kann, wenn man den betreffenden Wasserstoff in nähere Beziehung zur Nitrogruppe getreten denkt. Dass dieses Verhältniss noch in anderen Nitroverbindungen, wie im Nitroform z. B., gleichfalls vorhanden ist, vermehrt unser tatsächliches Wissen, nicht aber unsere Einsicht. Denkt man sich aber den Wasserstoff mit der Nitrogruppe in näherer chemischer Beziehung, so war die eine Möglichkeit, es sei die Gruppe NO



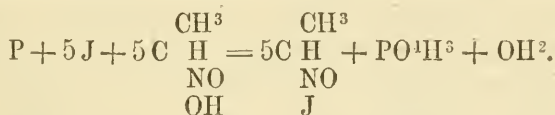
neben OH darinnen enthalten, und das Nitroäthan also z. B. als Nitrosyläthylalkohol zu betrachten:



Es schien wohl der Mühe werth, diese Möglichkeit, welche V. Meyer ganz ausser Acht gelassen hat, experimentell zu prüfen. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Geuther <sup>1)</sup> habe ich dies gethan und theile im Folgenden die erhaltenen Resultate mit.

Wenn eine Hydroxylgruppe vorhanden war, so musste sie sich gegen Halogene auswechseln lassen. Ich liess daher Verbindungen des Phosphors mit Halogenen auf Nitroäthan einwirken.

Zuerst liess ich Phosphor und Jod in dem Verhältniss, welches der Formel  $\text{PJ}^5$  entspricht, einwirken. Die Reaction konnte nach folgender Gleichung verlaufen:



Angewandt wurden auf 7 Gr. Nitroäthan 10 Gr. Jod u. 0,5 Gr. Phosphor. Die Einwirkung verlief nicht so einfach, wie ich angenommen hatte, und es war aus den erhaltenen Producten, die in Jodoform und Essigsäure bestanden, kein sicherer Schluss zu ziehen. Das Auftreten von Jodoform könnte zu dem Schlusse führen, dass bei der Reaction zuerst Alkohol oder etwa einfach jodirtes Jodäthyl, durch Austritt der Nitrosylgruppe und Eintritt von Jod entstanden sei, immerhin liess es aber keinen bestimmten Schluss zu, ebensowenig die Essigsäure, denn diese ist, wie wir im Folgenden sehen werden, ein gewöhnliches Zersetzungsproduct des Nitroäthans durch Säuren. Zudem konnte gebildete Jodwasserstoffsäure reducirend gewirkt haben. Es wurde deshalb Phosphorpentachlorid einwirken gelassen, in der Hoffnung, dass die Reaction damit glatt vor sich gehen würde.

Es wurden nach der Gleichung:

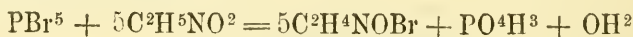


auf 10 Gr. Nitroäthan 6 Gr. Phosphorchlorid angewandt. Beim

<sup>1)</sup> Vergl. auch Ber. d. d. chem. Gesellsch. Jahrg. 1874, p. 1620.

langsamen Eintragen zeigte sich keinerlei Einwirkung, beim gelinden Erhitzen löste sich das Phosphorchlorid auf, schied sich aber beim Erkalten krystallinisch wieder ab, ohne sichtliche Einwirkung. Nachdem die Körper längere Zeit bei 100° zusammen gewesen waren, wurde der  $\text{PCl}^5$  durch vorsichtiges Hinzufügen von Wasser zersetzt. Das Nitroäthan schied sich als Oel aus und wurde durch Calciumchlorid wasserfrei erhalten. Von den 16 Gr. Nitroäthan, die angewandt waren, wurden 8 Gr. wieder gewonnen. Der Verlust von Nitroäthan mag durch die heftige Einwirkung bei der Zersetzung des  $\text{PCl}^5$  und durch die Löslichkeit der Verbindung im Wasser entstanden sein. Das wiedergewonnene Nitroäthan wurde auf Chlor untersucht, es enthielt keines.

Es wurde nun  $\text{PBr}^5$  auf das Nitroäthan einwirken gelassen. Nach der Gleichung



wurde auf 10 Gr. Nitroäthan 11,5 Gr. Phosphorbromid angewandt.

Bei gewöhnlicher Temperatur zeigte sich keine Einwirkung. Beim vorsichtigen Erwärmen entwickelten sich Bromdämpfe, da sich bekanntlich Phosphorbromid schon bei 100° theilweise in Phosphorbromid und freies Brom zersetzt. Da sich gleichzeitig Bromwasserstoff entwickelte, so war mit Sicherheit anzunehmen, dass freies Brom substituierend auf Nitroäthan wirke und die von V. Meyer schon untersuchte Bromverbindung sich bildete.

Zugleich zeigten sich im umgekehrten Kühler, der mit der Retorte verbunden war, durchsichtige, theilweise von Brom gefärbte Krystalle, die wegen ihrer geringen Menge nicht untersucht werden konnten, aber höchst wahrscheinlich aus Ammoniumbromid bestanden. In der Retorte schied sich ein gelber zäher Körper ab, der sich im Wasser leicht löste, wobei ein schweres Oel zu Boden sank. Dieses Oel entwässert und destillirt ging von 120—145° über. Da es demnach ein Gemenge von Nitroäthan (112—114°) und Monobromnitroäthan (145—148°) sein konnte, so wurde es mit sehr verdünnter Natronlauge behandelt, welche das Nitroäthan löst, die Bromverbindung aber nicht. So blieb von der Flüssigkeit die grösste Menge als Monobromnitroäthan übrig.

In der wässrigen Lösung, aus welcher sich das Oel abgeschieden hatte, wurde Phosphorsäure und phosphorige Säure nachgewiesen. Nach dem Uebersättigen mit Natronlauge wurde

Ammoniak abdestillirt und in reiner Chlorwasserstoffsäure aufgefangen. Die Analyse des aus dem erhaltenen Ammoniumchlorid dargestellten Platinsalzes bestätigte, dass es Ammoniak war.

Das verwandte Platinsalz wog: 0,3788 Gr. und hinterliess nach dem Glühen 0,1750 Gr. = 46,2% Platin.

berechnet	gefunden
46,3%	46,2%

Die Producte dieser Einwirkung sind also Monobromnitroäthan, Phosphorsäure, phosphorige Säure und Ammoniak.

Da darnach also wieder keine einfache Einwirkung stattgefunden hatte, sondern die Einwirkungen von  $\text{PBr}^5$ ,  $\text{PBr}^3$  und  $\text{Br}$ . neben einander verlaufen waren, wurde, um einen Einblick in die Hergänge zu erhalten, zunächst die Einwirkung von Phosphortribromid auf Nitroäthan untersucht.

Phosphorbromür wurde in dem Verhältniss von  $1\text{PBr}^3 : 3\text{C}^2\text{H}^5\text{NO}^2$  einwirken gelassen. 10 Gr. Nitroäthan wurden in einen Kolben gebracht und 12,5 Gr. Phosphorbromür langsam dazu fliessen gelassen. Die beiden Flüssigkeiten mischten sich gleichförmig ohne Einwirkung. Nachdem das Gemenge längere Zeit beim Siedepunkte des Nitroäthan ( $112^\circ$ ) erhalten worden war, zeigte sich ein gelbes Gas, welches bromartig roch, und die Flüssigkeit wurde (wahrscheinlich von sich ausscheidender phosphoriger Säure) trübe. Nachdem noch ungefähr 1 Stunde auf  $112^\circ$  erhitzt worden war, wurde die ganze Substanz der Destillation unterworfen. Sie ging zwischen  $112$  u.  $170^\circ$  über. Der Rückstand wurde durch Erhitzen im Oelbad auf  $150^\circ$  und Durchleiten eines Kohlensäurestromes getrocknet. Es liess sich nur phosphorige und etwas Phosphorsäure darin nachweisen. Als die Substanz, welche ein unzersetztes Gemenge von Nitroäthan und Phosphorbromür war, der fractionirten Destillation unterworfen werden sollte, begann eine ziemlich heftige Reaction, die sich von selbst bei  $90$ — $95^\circ$  vollzog. Es entwickelte sich eine Menge Bromwasserstoff und im Rohre des Destillationsgefässes bildeten sich durchsichtige Krystalle. Die Untersuchung dieser Krystalle, die durch Waschen mit absolutem Alkohol gereinigt wurden, zeigte, dass sie aus Ammoniumbromid bestanden, denen eine Spur mit übergerissener Phosphorsäure beigemengt war. Bei wiederholter Destillation trat jedesmal dieselbe Reaction, aber schwächer ein. Der Rückstand, der jedesmal im Kölbchen blieb, erwies

sich als aus Ammoniumphosphat und Ammoniumacetat bestehend.

Als sich gar keine Reaction mehr zeigte, wurde das Destillat in 3 Fraktionen aufgesammelt, die erste von 85—112°, die zweite von 112—120° und die dritte von 120—148°. Die beiden letzten wurden in einem Cylinder mit schwach alkalischem Wasser geschüttelt und so das Nitroäthan vom Monobromnitroäthan hinweg genommen. Die erste Fraktion wurde wieder in 2 Theile getheilt, in einen von 85—95° und in einen von 95—112° übergehenden. Mit dem ersten Theile, welcher nur aus 0,3 Gr. bestand, wurde eine Brombestimmung durch Destillation über glühenden gebrannten Kalk versucht. Beim Erhitzen explodirte die Substanz, doch konnte noch qualitativ gezeigt werden, dass sie kein Brom enthielt. Ihrem Verhalten und Siedepunkte nach war zu vermuthen, dass dieser Körper Salpetersäureäther (Siedepunkt 87°) sei. Ein noch zur Verfügung stehender Tropfen wurde mit alkoholischer Kalilösung versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich feine Krystalle von Kaliumnitrat aus, wodurch die Vermuthung, es sei Salpetersäureäther, bestätigt wurde. Jedenfalls ist dieser Aether durch eine Nebenwirkung entstanden, da er nur in geringer Menge vorhanden war.

Die Erklärung dieser Einwirkung aus den erhaltenen Resultaten ist schwer zu geben. Selbst wenn man annimmt, dass das Phosphorbromür bei der Destillation etwas Feuchtigkeit angezogen hätte und die entstandene phosphorige Säure oder die Bromwasserstoffsäure nun erst den Anstoss zur weiteren Zersetzung gegeben habe, so ist die Entstehung von Phosphorsäure und Essigsäure nicht sogleich einzusehen. Die Untersuchung der Einwirkung von phosphoriger Säure auf Nitroäthan indess gab den nöthigen Aufschluss, sie zeigte, dass durch diese Säure das Nitroäthan in Essigsäure und Hydroxylammoniak verwandelt und letzteres wiederum durch dieselbe Säure zu Ammoniak reducirt werden kann.

Wenn wir nun auf das Vorhergehende zurückblicken, so sehen wir zunächst, dass die Untersuchungen nicht ein solches Resultat ergaben, wie es der Fall hätte sein müssen, wenn das Nitroäthan gleich Nitrosylalkohol wäre. Welche andere Möglichkeiten für seine Constitution noch vorhanden sind, werden wir weiter unten sehen.

Die Einwirkung von phosphoriger Säure auf Nitroäthan hatte also zunächst den Zweck, die Einwirkung von Phosphorbromür



zu erklären. Sie führte aber auch noch zu anderen weiteren Resultaten. Zunächst wurden in einem mit umgekehrtem Kühler verbundenen Köhlchen auf 12 Gr. wasserfreien Phosphorigsäurehydrates 4 Gr. Nitroäthan einwirken gelassen. Es wurde erst eine Stunde lang im Wasserbade auf  $100^{\circ}$ , dann zwei Stunden lang im Oelbade auf  $130^{\circ}$  erhitzt, ohne dass eine Einwirkung wahrnehmbar gewesen wäre. Die ganze Menge Nitroäthan konnte unverändert abdestillirt werden.

Da demnach wasserfreie Säure keine Einwirkung äussert, so musste das Wasser bei der früher erwähnten Einwirkung mit in Wechselwirkung getreten sein, deshalb wurde eine wässrige Lösung der Säure einwirken gelassen. Um reine phosphorige Säure zu erhalten, wurden 20 Gr. frisch rectificirtes Phosphorchlorür mit 9 Gr. Wasser gang langsam zersetzt und nach dem Abdestilliren der überschüssigen Wassers und der Salzsäure  $10\frac{1}{2}$  Gr. Trihydroxylphosphorigesäure erhalten. Diese wurden in 21 Gr. Wasser gelöst und von dieser Lösung der dritte Theil, also  $10\frac{1}{2}$  Gr., zur Bestimmung der darin enthaltenen Phosphorsäure benützt, wovon  $5,1\%$  gefunden wurden. Die übrigen zwei Drittel (= 21 Gr.) wurden in eine Röhre mit 4 Gr. Nitroäthan zusammen eingeschlossen. Nachdem diese Röhre 3 Stunden lang im Wasserbade erhitzt worden war, zeigte sich kein Nitroäthan mehr. Es wurde aber noch  $4\frac{1}{2}$  Stunde länger mit dem Erwärmen fortgefahren, um sicher alles Nitroäthan zu verändern. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ein geringer Druck.

Es wurden von den 25 Gr. Substanz (= 21 Gr. Phosphorigsäure-Lösung und 4 Gr. Nitroäthan), die in der Röhre gewesen waren, 10,75 Gr. zur Bestimmung der jetzt nach der Einwirkung darin enthaltenen Phosphorsäure benützt. Die 10,75 Gr. Substanz enthielten 3 Gr. von der angewandten Trihydroxylphosphorigen Säure.

Angewandte Substanz = 10,75 Gr.

Darin ist  $\text{P(OH)}^3$  = 2,3 Gr.

Diese enthält  $\text{PO}^1\text{H}^3$  = 0,1510 Gr.

in Proc. =  $5,0\%$

Da diese Menge mit der ursprünglich in der phosphorigen Säure enthaltenen Phosphorsäuremenge ( $5,1\%$ ) übereinstimmt, so hatte die phosphorige Säure also unter diesen Umständen nicht reducirend gewirkt.

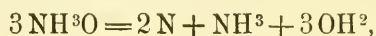
Zur Bestimmung des entstandenen Ammoniaks wurden 14 Gr.

der Lösung in einem Kölbchen abgewogen, dasselbe mit einem Kühler verbunden und darauf durch ein Trichterrohr ganz langsam Natronlauge hineinfließen gelassen. An der Stelle, wo die Natronlauge sich mit der Substanz mischte, entwickelte sich ein Gas, dass kein Ammoniak sein konnte.

Da durch Versuche constatirt war, dass bei dieser Einwirkung Hydroxylammoniak entsteht, so lag es auf der Hand, dass das Gas aus Zersetzungsproducten desselben bestand. Auch bei der Destillation dauerte die Gasentwicklung fort. Das übergehende Ammoniak wurde in reiner Chlorwasserstoffsäure aufgefangen und als Salmiak bestimmt. Es ergaben sich 1,25 Gr. Salmiak, während sich, wenn man die Zersetzung des Hydroxylammoniaks nach folgender Gleichung



annimmt, 1,4 Salmiak berechnen würden. Zersetzte sich das Hydroxylammoniak aber nach der Gleichung



so müssten wir 1,04 Salmiak erhalten haben. Die beiden Zersetzungen können also wohl nebeneinander vor sich gegangen sein.

Aber auch die phosphorige Säure hat bei der Destillation zersetzend auf das Hydroxylammoniak gewirkt, denn es wurden nach der Destillation gefunden: 10,4 Proc. Phosphorsäure, während vorher nur 5,0 Proc. darin enthalten waren.

Würde alles entstandene Hydroxylammoniak reducirt worden sein, so hätten 2,86 Gr. Phosphorsäure entstehen und sich demnach 22,8 Proc. Phosphorsäure ergeben müssen, also, da schon 0,201 Gramm vorhanden waren,  $2,86 + 0,201 = 3,061$  Gr. oder 22,8%, Phosphorsäure finden müssen.

Um die bei dieser Einwirkung entstehende Essigsäure genau zu bestimmen, wurde eine neue Menge Substanz benutzt. Es wurden ebenfalls  $10\frac{1}{2}$  Gr. phosphorige Säure mit 21 Gr. Wasser verdünnt und davon 21 Gr. mit 4 Gr. Nitroäthan eingeschlossen. Nachdem die Röhre 8 Stunden im Wasserbad auf  $100^\circ$  erhitzt worden war, wurde sie geöffnet und die Essigsäure vollständig abdestillirt. Das Destillat wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Dieser Auszug enthielt 4,3 Gr. Natriumacetat, während sich 4,4 Gr. berechnen. Eine Natriumbestimmung dieses Salzes ergab, dass es vollkommen rein war.

Angewandte Substanz = 0,1543

Diese ergab  $\text{CO}^3\text{Na}^2$  = 0,0945

Dies entspricht Na = 0,0256

berechnet gefunden

27,7% 27,7%

Durch diesen Versuch ist constatirt, dass die phosphorige Säure bei  $100^\circ$  noch nicht reducirend auf Nitroäthan wirkt, sondern nur als Säure eine Wasseraufnahme und Umsetzung desselben in Essigsäure und Hydroxylamin veranlasst nach der Gleichung



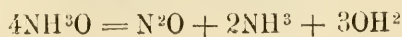
Dass Hydroxylammoniak entsteht, ist durch diesen Versuch zwar nachgewiesen, doch schien es nöthig, dessen Menge genau zu bestimmen. Dies geschah bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitroäthan.

Um das entstehende Hydroxylamin zu bestimmen, wurden an Stelle der phosphorigen Säure andere Säuren angewandt, zunächst die Schwefelsäure.

4 Gr. Schwefelsäure wurden mit 16 Gr. Wasser verdünnt und diese Mischung mit 2 Gr. Nitroäthan in ein Rohr eingeschlossen. Nach 6stündigem Erhitzen im Wasserbade auf  $100^\circ$  war kein Nitroäthan mehr zu sehen, es wurde jedoch noch 5 Stunden länger erhitzt. Es zeigte sich aber trotz des langen Erhitzens beim Destilliren der Essigsäure, dass noch eine kleine Menge unzersetztes Nitroäthan vorhanden war.

Die ganze Substanz wurde in zwei Theile getheilt; zur Bestimmung der Essigsäure wurden 10 Gr. genommen. Auf diese 10 Gr. kommen 0,9 Gr. Nitroäthan, welche 0,9 Gr. Natriumacetat liefern mussten. Erhalten wurden nur 0,7 Gr. Der Verlust rührte jedenfalls davon her, dass nicht alles Nitroäthan zersetzt war.

Der Rückstand, von dem die Essigsäure abdestillirt worden war, musste noch Hydroxylammoniak an Schwefelsäure gebunden enthalten. Er wurde mit Natronlauge im Uebersechuss versetzt und destillirt, das Destillat in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen. Ich erhielt 0,3 Gr. Ammoniumchlorid. Diese Menge stimmt, wenn man annimmt, dass sich das Hydroxylammoniak nach der Gleichung



zersetzt.

Der andere Theil der Substanz, welcher 12 Gr. wog, wurde nur zu Bestimmung des Hydroxylammoniaks benutzt. Zu diesem Zweck wurde die Schwefelsäure durch überschüssiges Baryumchlorid als Baryumsulfat ausgeschieden und so das Hydroxylammoniak an Chlorwasserstoffsäure gebunden erhalten.

Nachdem vom Baryumsulfat abfiltrirt war, wurde das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne verdunstet und mit absol. Alkohol ausgezogen. Das Hydroxylammoniumchlorid löste sich in Alkohol, während das überschüssige Baryumchlorid zurückblieb. Ich erhielt 0,8 Gr. Hydroxylammoniumchlorid, während sich 0,9 Gr. berechnen. —

Durch diese Versuche ist also bewiesen, dass das Nitroäthan unter Einfluss verdünnter Schwefelsäure Wasser aufnimmt und dabei vollständig und genau in Essigsäure und Hydroxylammoniak übergeführt wird.

Um festzustellen, dass das Nitroäthan sich unter dem Einfluss anderer verdünnter Säuren gerade so verhält, liess ich noch verdünnte Chlorwasserstoffsäure u. schweflige Säure einwirken. —

Ein Theil ganz concentrirte Chlorwasserstoffsäure wurde mit 2 Theilen Wasser verdünnt und davon 26 Gr. mit 1 Gr. Nitroäthan eingeschlossen. Schon beim blossen Umschütteln verschwand alles Nitroäthan. Die Röhre wurde 8 Stunden im Wasserbad auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich ein kleiner Druck.

Auf die entstandene Essigsäure wurde diesmal keine Rücksicht genommen, sondern die ganze Substanz im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit abs. Alkohol behandelt, worin er sich vollständig löste. Die Wägung des Salzes ergab 0,9 Gr. Hydroxylammoniumchlorid, also genau die berechnete Menge für Hydroxylammoniumchlorid. Um die Reinheit des Salzes zu prüfen, da der Salmiak bekanntlich auch etwas in absol. Alkohol löslich ist, wurde der Chlorgehalt des Salzes bestimmt.

Angewandte Substanz	=	0,3960 Gr.
Gefundenes $\text{AgCl}^2$	=	0,8714 „
Dies entspricht Cl	=	0,2155 „

berechnet	gefunden
51,1%	54,4%

Daraus ergibt sich, dass es nicht ganz rein war, sondern



etwas Ammoniumchlorid, dessen Chlorgehalt 66,3% beträgt, enthielt. Dieses Ammoniumchlorid rührte wahrscheinlich von einer secundären Zersetzung des Hydroxylammoniaks her. Damit steht auch der Druck im Einklang, welcher sich beim Oeffnen der Röhre gezeigt hatte.

Um die Einwirkung der schwefligen Säure auf Nitroäthan zu studiren, wurde eine bei  $+15^{\circ}$  gesättigte wässrige, frisch bereitete und ganz schwefelsäurefreie Lösung der Säure verwandt. Davon wurden 29 Gr. mit 1 Gr. Nitroäthan in eine Röhre eingeschlossen. Nach 8stündigem Erhitzen im Wasserbade auf  $100^{\circ}$  war alles Nitroäthan verschwunden, es wurde aber trotzdem noch 10 weitere Stunden erhitzt.

Nach dem Oeffnen der Röhre wurden 16 Gr. zur Bestimmung der entstandenen Essigsäure verwandt. Sie wurden mit Natriumhydroxyd im Ueberschuss versetzt und zur Vertreibung des Ammoniaks und Hydroxylammoniaks längere Zeit gekocht. Dann wurde Kohlensäure eingeleitet, um das überschüssige Natriumhydroxyd in Natriumcarbonat zu verwandeln, zur Trockne (verdampft und mit Alkohol ausgezogen. Es ergab sich 0,4 Gr. Natriumacetat, während sich 0,5 Gr. berechnen.

13 Gr. der übrigen Substanz wurde zur Bestimmung der entstandenen Schwefelsäure verwandt.

Gefunden wurden:

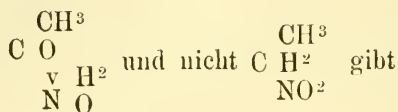
$$\begin{aligned}\text{SO}^4\text{Ba}^2 &= 1,0810 \\ \text{also SO}^4\text{H}^2 &= 0,4546\end{aligned}$$

Für die ganze Substanz würde dies also 1,0490 Schwefelsäure betragen.

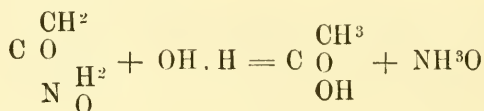
Wäre nun das ganze Hydroxylammoniak reducirt worden, so hätten 1,2705 Schwefelsäure entstehen müssen. Es musste sich also noch ein kleiner Theil unzersetztes Hydroxylammoniak finden. Dies war auch wirklich der Fall. Als das Filtrat vom Baryumsulfat zur Trockne verdunstet war, konnte durch absol. Alkohol noch 0,1 Gr. ausgezogen werden, eine Menge, welche der berechneten entspricht.

Diese Einwirkung der schwefligen Säure ist von besonderem Interesse deswegen, weil diese Säure kräftiger reducirend auf Hydroxylamin wirkt, als es die phosphorige Säure thut. Unter anderen Verhältnissen ist bekanntlich das Umgekehrte, was die Reductionskraft der beiden Säuren anlangt, der Fall.

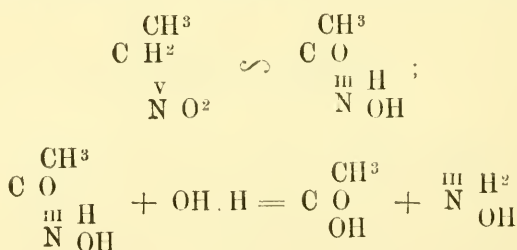
Diese Versuche über die Einwirkung der verdünnten Säuren auf Nitroäthan, welche den Zusammenhang des Hydroxylamins zum Nitroäthan klar legten, konnten zu einer neuen Anschauung über die Constitution des Nitroäthans führen. Wenn man nämlich dem Nitroäthan die Formel



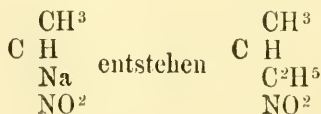
so lässt sich ganz leicht und ungezwungen die Erklärung für die gefundene Umsetzung geben:



während auf die andere Art diese Reaction complicirter verläuft, indem dann nicht eine bloße Auswechslung der Gruppe  $\begin{array}{c} \text{H}^2 \\ | \\ \text{N} \text{ O} \end{array}$  gegen OH stattfindet, sondern erst eine Umlagerung unter Bildung von Acetyl und Verwandlung der Nitrogruppe in eine Hydroxylamidgruppe vorausgehen muss, welche neue Verbindung durch Wasseraufnahme in Essigsäure und Hydroxylamin übergeht.



In wie weit die oben von Geuther ausgesprochene Ansicht zutreffend sei, liess sich durch die Einwirkung von Bromäthyl auf Natriumnitroäthan entscheiden. Bei dieser Einwirkung lässt sich eine Auswechslung des Natriums gegen Aethyl voraussetzen. Es wird also in dem einen Falle aus



im anderen Falle aus



Die eine Verbindung ist ein Nitrobutan, die andere ein Acet-äthylamidoxyd. Das letztere muss mit Säure in Essigsäure und Aethylhydroxylamin zerfallen, das erstere dabei Hydroxylamin und Butan-Abkömmlinge geben.

Ich habe diesen Versuch begonnen, aber leider nicht zu Ende führen können. Ich theile deshalb das Beobachtete im Folgenden mit.

Um zu sehen, wie die Reaction verlaufen würde, machte ich erst einen Versuch mit 5 Gr. Natriumnitroäthan, welches ich nach der von V. Meyer angegebenen Weise dargestellt hatte. Dieses schloss ich mit 8 Gr. Bromäthyl und 8 Gr. Alkohol in eine Röhre ein. Die Einwirkung ging im Wasserbade bei 100° rasch vor sich unter Abscheidung von Bromnatrium.

Da bei der Darstellung des Natriumnitroäthans stets ein bedeutender Verlust stattfindet, so wurde der Versuch auf folgende Weise wiederholt.

In einer Röhre wurden in 25 Gr. Alkohol nach und nach 2,5 Gr. Natrium eingetragen und so eine ganz concentrirte, aber eben noch flüssige Lösung von Natriumalkoholat erhalten. Dazu wurden 5 Gr. Nitroäthan mit 8 Gr. Bromäthyl und noch etwas Alkohol gegossen und die Röhre rasch zugeschmolzen.

Auf 5 Gr. Nitroäthan wäre zur Bildung der Natriumverbindung nur 1,5 Gr. Natrium nöthig gewesen; es war also ein beträchtlicher Ueberschuss an Alkohol da, so dass die Einwirkung in alkalischer Flüssigkeit vor sich gehen musste. Beim Umschütteln der Röhre bildete sich ein dicker Brei von Natriumnitroäthan, sonst war aber keine Einwirkung wahrnehmbar.

Die Röhre wurde 3½ Tag, jeden Tag 9 Stunden, auf 50° im Wasserbad erhitzt. Die Einwirkung ging dabei langsam von Statten. Zuletzt wurde noch 1½ Tag auf 70—75° erhitzt.

Der dicke Brei hatte sich gesetzt und es war ein Gemenge von fein krystallinischem (NaBr) und schlammigem Salze (C²H⁴NaNO²) vorhanden. Die Flüssigkeit hatte sich nach und nach etwas dunkler gefärbt. Beim Oeffnen zeigte sich ein kleiner Druck und das ausströmende Gas brannte.

Die Flüssigkeit wurde abgegossen und in einem Cylinder mit Calciumchloridlösung behandelt. Da sich kein Oel abschied, so wurde die ganze Masse zu wiederholten Malen mit Aether durchschüttelt. Ebenso wurde der feste Rückstand im Rohre in Wasser gelöst und mit Aether durchschüttelt. Von diesen ätherischen Lösungen wurde der überschüssige Aether aus dem Wasserbade bei 40° abdestillirt. Der Rückstand sah braun aus, wurde nochmals mit Calciumchloridlösung behandelt, dann entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen.

Es ging zuerst aus dem Wasserbade bei 70° noch Aether fort und bei der Siedehitze stieg das Thermometer auf 80° (Alkohol). Als da nichts mehr überging, wurde das Paraffinbad angewendet.

Unter fortwährendem Steigen des Thermometers destillirte von 100—170° eine ölartige Flüssigkeit, der Rückstand war von Zersetzungsproducten schwarz gefärbt. Bei wiederholter Destillation ging schon bis 160° Alles über. Beim nochmaligen Destilliren wurde das bis 140° Uebergehende für sich aufgefangen und der Rest für sich, der bis 150° vollständig übergegangen war. Jedesmal blieb ein schwarzer Rückstand.

Dies Verhalten zeigt, dass das erhaltene Product entweder ein Gemenge oder eine zersetzbare und nicht unverändert destillirende Verbindung ist.

Da die Mengen der erhaltenen Destillate zu gering waren, um weitere Trennungsversuche damit machen zu können, so wurde der Versuch mit grösseren Quantitäten wiederholt.

In zwei grösseren Röhren wurden aus je 30 Gr. Alkohol und 3 Gr. Natrium eine Lösung von Natriumalkoholat dargestellt, welche mit je 6 Gr. Nitroäthan und 9,5 Gr. Bromäthyl und noch etwas Alkohol eingeschlossen wurde. In einer dritten kleineren Röhre wurden auf 20 Gr. Alkohol 2 Gr. Natrium, 4 Gr. Nitroäthan und 5,5 Gr. Bromäthyl angewandt. Die Umsetzung erfolgte in der kleinen Röhre rascher als in den beiden grossen. Jene zeigte schon nach sechstägigem Erhitzen auf 50—60° im Wasserbade keine Veränderung mehr, während diese 9 Tage lang erhitzt werden mussten. Der Inhalt wurde auf ganz gleiche Art wie beim vorigen Versuche behandelt. Es wurden ebenfalls verschiedene Fractionen erhalten. Ein Theil ging aus dem Wasserbade bis 80° über und roch angenehm ätherisch. Ein anderer Theil ging aus dem Paraffinbade unter fortwährender Zersetzung bis 150° über. Derselbe wurde bei der zweiten Destillation in zwei Theile getheilt, von 100—140° und von 140—170°. Dicsmal



stieg nämlich das Thermometer auf 170°, während auch keine so lebhaftte Zersetzung bemerkbar war. Bei dieser Temperatur verweilte das Thermometer eine Zeit lang, woraus sich schliessen lässt, dass in dieser Gegend der Siedepunkt des höher Siedenden liegt.

Obgleich ich von der dreimal grösseren angewandten Substanz auch ungefähr die dreifache Menge Material erhalten habe, so ist es doch noch zu wenig, um es weiter fractioniren zu können. Ich muss daher die weitere Untersuchung vorläufig unterlassen.

Jena, Univ.-Laboratorium, März 1875.

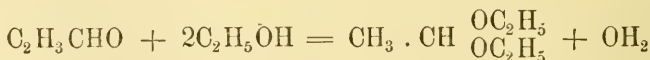
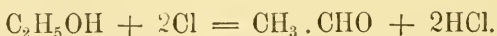
# Zur Kenntniss der gechlorten Acetale und über einige ihrer Abkömmlinge.

Von

**Dr. O. Krey.**

## I. Ueber die Chlorsubstitutionsproducte des Acetals.

Das Acetal  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , zuerst von Döbereiner beobachtet, später von Liebig untersucht und von Stas zuerst rein dargestellt, bildet sich aus dem Aethylalkohol durch Oxydationsmittel unter allen Verhältnissen, wo Aldehyd auftritt, wie die Versuche von Geuther und Alsberg<sup>1)</sup> beweisen. So bildet es sich auch bei der Einwirkung des Chlors mit Alkohol. Da es in Wasser und verdünntem Alkohol löslich ist, so verändert sich die Flüssigkeit äusserlich nicht und die bei weiterer Einwirkung von Chlor auf dieselbe auftretende Trübung verdankt ihr Entstehen der Bildung von Chlorsubstitutionsproducten des Acetals. Auch hier geht jedenfalls der Bildung von Acetal die von Aldehyd voraus.



Die Chlorsubstitutionsproducte des Acetals:

Monochloracetal  $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)^2$

Dichloracetal  $\text{CHCl}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)^2$

Trichloracetal  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)^2$

---

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 126, p. 64.

wurden meist zuerst von Lieben dargestellt, der durch ihre Bildung besonders die des Tristubstitutionsproductes die Entstehung des Chlorals als Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Alkohol zu erklären versuchte.

Lieben (compt. rend. 44, 1345) bediente sich bei seinen Versuchen des 80% Alkohols, nur zur Darstellung des Monochloracetals empfiehlt er „verdünnten Alkohol, dessen Temperatur man steigen lässt.“ Ich habe Chlor einwirken lassen auf 50% und 75% Alkohol, sowohl bei Ausschluss des Sonnenlichtes und gekühlter Flüssigkeit, als auch beim Steigenlassen ihrer Temperatur und unter Einwirkung der Sonnenstrahlen. Nie habe ich selbst bei Anwendung verschiedener Mengen Chlor eine Mehrbildung des einen oder anderen Productes beobachten können. Sie bilden sich stets alle drei nebeneinander. Die anfängliche Wirkung des Chlors ist eine oxydirende. Die Temperatur steigt bedeutend (ein zu Beginn der Operation eingesenktes Thermometer zeigte eine Temperaturerhöhung von 46° an), der Geruch nach Aldehyd und Acetal tritt auf. Später wird die Flüssigkeit unter beträchtlicher Volum- und Gewichtszunahme dick, stark rauchend und beginnt sich endlich zu trüben. Man beendet das Einleiten von Chlor, vermischt die Flüssigkeit mit der drei bis vierfachen Menge Wasser, wäscht das sich abscheidende dicke Oel mit viel Wasser, um die Salzsäure zu entfernen, und trennt endlich, nach dem Entwässern mit Chlorealcium die drei gechlorten Acetale sowohl von einander, als von den entstandenen Nebenproducten durch fractionirte Destillation. Die Rectification ist schwierig und muss sehr oft wiederholt werden. Die Ausbeute ist eine sehr geringe. Da die anfängliche Wirkung des Chlors eine oxydirende ist, so glaubte ich zu einer besseren Methode zu gelangen, wenn ich Chlor auf Alkohol einwirken liess, der jene Oxydationsproducte schon fertig gebildet enthielt. Mindestens musste dabei an Chlor gespart werden. Zwei Theile abs. Alkohol und zwei Theile Wasser gmischt mit drei Theilen Schwefelsäure wurden mit drei Theilen Braunstein behandelt,  $\frac{2}{3}$  der Flüssigkeit abdestillirt und der Einwirkung des Chlors, unter denselben Bedingungen wie früher der 50% und 75% Alkohol unterworfen. Aus den vergleichsweise zusammengestellten Ergebnissen der Versuche resultirt:

Die grösste Ausbeute (ca.  $\frac{1}{3}$  des Volumens der angewandten Flüssigkeit von Alkohol und Wasser) erhält man, wenn man in die durch Behandeln mit Schwefelsäure u. Braunstein erhaltene,

gut gekühlte Flüssigkeit Chlor einleitet bis zur beginnenden Trübung, unter Ausschluss des Sonnenlichtes mit Ausnahme der letzten 2 oder 3 Chlormischungen (jede 200 Gr. Kochsalz enthaltend). Man kann auf je 100 Gr. Flüssigkeit das Chlor von 200 Gramm Kochsalz rechnen. Die Steigerung der Temperatur bei der Einwirkung von Chlor auf oxydirten Alkohol ist bei Weitem nicht so beträchtlich, als die bei dem Operiren mit 50% u. 75% Alkohol beobachtete, ein Zeichen, dass dieselbe lediglich durch die anfängliche Oxydation bewirkt wird.

Eine bei diesen Versuchen auftretende Erscheinung scheint mir ferner noch erwähnenswerth. Wirkt Chlor im Ueberschuss, sowohl auf wässrigen, als auch auf oxydirten Alkohol, so tritt bei beiden Flüssigkeiten eine chromgrüne Färbung ein. In der Wasser-Alkoholmischung löst sich das überschüssige Chlor mit seiner charakteristischen gelbgrünen Farbe. Eine aus der Flüssigkeit herausgenommene Probe mit Wasser versetzt, scheidet (ich setze voraus, die Bildung der gechlorten Acetale habe schon begonnen) die entstandenen Producte als gelb-grünes Oel ab. Im oxydirten Alkohol erzeugt überschüssiges Chlor eine dunkelgrasgrüne oder chromgrüne Färbung. Eine herausgenommene Probe scheidet mit Wasser versetzt ein farbloses Oel ab, unter Auftreten heftigen Chlorgeruches. Beide Arten der Färbung verschwinden übrigens (die dunkle des oxydirten Alkohols allerdings beträchtlich langsamer, sie hält sich in der Kälte, bei Ausschluss des Lichtes, 15—18 Stunden,) unter Einfluss des Lichtes und bei mangelnder Zuströmung weiterer Mengen Chlor. Ueber die Ursache jener dunkelgrünen Färbung habe ich nur Vermuthungen. Durch Kälte war sie nicht fest abzusecheiden. Vielleicht wird sie durch eine den Chlorhydrat analoge lockere Verbindung des Chlors mit Alkohol oder Aldehyd erzeugt. Nachdem die Producte mit Wasser abgeschieden, die überschüssige Salzsäure mit viel Wasser entfernt und das Oel mit Chlорcalcium entwässert worden ist, zerfällt die Masse bei der Rectification in folgende Parthien:

Vor 100° Siedendes	viel
„ 100—145 Uebergegendes	wenig
„ 145—165 „	wenig (Monochloracetal)
„ 165—178 „	wenig
„ 178—181 „	Hauptmenge: Dichloracetal.

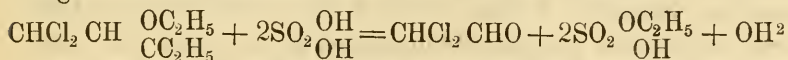
Die früh (bis 165°) siedenden Producte sind zum grössten Theil in viel Wasser löslich. Sie bestehen hauptsächlich aus



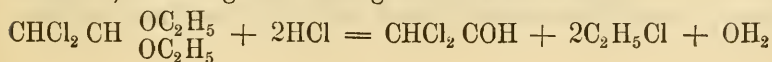
Essigäther (nachgewiesen durch Siedepunkt und Verhalten gegen Ferrichlorid), möglicherweise auch wenig gechlorten Essigäthern, sehr wenig Aethylenchlorid, sehr wenig gechlorten Aethylechloriden (die von 100—145° übergehende Parthien). Die Lieben'schen Angaben über Mono- und Dichloracetal (er beschreibt sie als farblose, angenehm riechende Flüssigkeiten mit Siedepunkten von 154—159° u. 180°) fand ich bestätigt. Die Paternó'schen Angaben (compt. rend. 67, 765) über das Trichloracetal dagegen bedürfen einer Correctur. Ich behandelte die bei der Rectification über 185° unter theilweiser Bräunung und Zersetzung übergehenden Producte mit Aether und reinigte das ausgezogene Trichloracetal durch einfaches aber wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether u. Alkohol. Ich erhielt es in grossen weissen, unter dem Mikroskop monokline Structur zeigenden Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 83° (uncorr.). Die Krystalle wurden, um sie vom anhängenden Lösungsmittel zu befreien, so lange über Schwefelsäure getrocknet, bis der Schmelzpunkt constant blieb. Paternó giebt den Schmelzpunkt seines (jedenfalls nicht absolut trocknen) Trichloracetals zu 72°, den Siedepunkt zu 230° und in einer neuern Arbeit zu 204° an, wiewohl letzterer mir allerdings viel wahrscheinlicher dünkt, da die Zersetzung dieser Producte schon bei ca. 190° beginnt.

## II. Ueber die Chlorsubstitutionsproducte des Aldehyds.

Paternó erhielt durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Trichloracetal Trichloraldehyd (Chloral) und auf Dichloracetal Dichloraldehyd. Nach seiner Vorschrift wird Dichloracetal mit der ca. 5fachen Menge Schwefelsäure im Oelbade auf 150° erhitzt und das übergegangene Dichloraldehyd rectificirt. Die Ausbeute ist gering ca.  $\frac{1}{3}$  der berechneten,  $\frac{1}{5}$  der angewandten Dichloracetalmenge. Der Process verläuft nach der Formel:



Ich rectificirte das Product zur Reinigung über Phosphorsäureanhydrid. Schliesst man Dichloracetal mit Salzsäure in ein Rohr ein, so erfolgt Zersetzung nach der Formel:



Ich nahm auf 1 Theil Dichloracetal ca. 4 Volumen Salzsäure vom spec. Gew. 1,19, erhitze das Gemenge im geschlossenen Rohr im Oelbade mehrere Stunden auf 150°, liess erkalten und verband die Spitze des Rohres durch einen Kautschukschlauch mit einer Glasröhre, die bis auf den Boden eines in Wasser von 0° stehenden Cylinders tauchte. Hierauf wurde das Rohr mit den Zersetzungsproducten in ein Wasserbad von 20° gestellt, die im Schlauch befindliche Spitze mit einer Zange abgedrückt, das überdestillirende Aethylchlorid im Cylinder condensirt. Sobald alles Chloräthyl übergegangen ist, wird die Flüssigkeit in einem Kölbchen am umgekehrten Kühler erhitzt, um die überschüssige Salzsäure zu verjagen. Dieselbe wurde in eine gewogene Menge destillirtes Wasser geleitet und aus deren Gewichtszunahme die Menge der unzersetzten Salzsäure, desgl. die zur Zersetzung überhaupt nöthige Menge Salzsäure berechnet. Dieser Versuch ergab, dass zur Zersetzung des Dichloracetals nach obiger Formel nur das anderthalbfache Volumen Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 nothwendig ist. Das von mir dargestellte Dichloraldehyd besass alle Eigenschaften des von Paternó dargestellten mit Ausnahme der von diesem behaupteten Leichtbeweglichkeit. Mein Dichloraldehyd war zähflüssig und dick. Es verwandelt sich auch in zugeschmolzenen Röhren (Paternó meint, es geschähe nur in mit Stopfen verschlossenen Gefässen und merkwürdigerweise nicht auch auf die Weise, wie ich es beobachtet) zu einer weissen, krystallinischen Masse, aus der es durch Erhitzen regenerirt wird. Durch Einwirken von Schwefelsäure auf Monochloracetal erhielt ich die analoge Monochlorverbindung des Aldehydes, leider aus dem wenigen Material und wenig, um damit weiter arbeiten zu können, die Ausbeute an Monochloracetal ist immer nur eine sehr geringe.

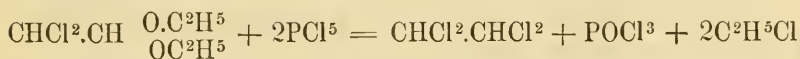
### Dichloraldehyd und Phosphorehlorid.

Paternó hat zwei Arbeiten über diesen Gegenstand veröffentlicht. (Ztschrift. f. Chem. N. F. V. 374. u. VI. 385.) Er hoffte durch Substitution von zwei Chloratomen an die Stelle des Sauerstoffs im Dichloraldehyd zu dem Chlorid  $\text{CHCl}_2\text{—CHCl}_2$  zu gelangen. In seiner ersten Arbeit hatte er nicht die gewünschten Resultate, er erhielt vielmehr ein Product, das bei 160° zu sieden begann, dessen Hauptmasse jedoch bei 250° destillirte und das

die Zusammensetzung  $C_4H_4Cl_6O (= C_2H_2Cl_2O + C_2H_2Cl_4)$  hatte.<sup>1)</sup> Ich habe auf durch Rectificiren über Phosphorsäureanhydrid gereinigtes Dichloraldehyd Phosphorchlorid einwirken lassen. Dasselbe wurde in berechneter Menge in ein am umgekehrten Kühler befindliches Kölbchen gefüllt und Dichloraldehyd zutropfeln gelassen, darauf erwärmt. Nachdem die Einwirkung beendigt, wurde das Product mit Wasser behandelt, hierauf mit Calciumchlorid entwässert und rectificirt. Ich erhielt sehr geringe Mengen Niedrigsiedendes, die Hauptmenge ging bei  $145-146^\circ$  (Paternó giebt  $147^\circ$  an) über, eine sehr geringe Menge unter Bräunung und Zersetzung bei hoher Temperatur, wahrscheinlich das von Paternó in seiner ersten Arbeit erhaltene hochsiedende Product. Die Hauptmenge ist jedenfalls dasselbe Product, was Paternó erhielt und welches Städel (Ztschrft. f. Chemie N. F. VII. 514) trotz der entschiedenen Abkunft vom Acetal für Dichloräthylenchlorid gehalten hat. Auch auf die geringe Menge Monochloraldehyd habe ich Phosphorchlorid einwirken lassen, ohne jedoch das entstehende Product näher untersuchen zu können, da die Menge desselben sehr gering war. Sein Siedepunkt scheint um  $115^\circ$  zu liegen.

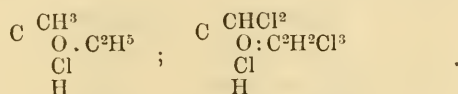
### Dichloracetal und Phosphorchlorid.

Um direct, ohne vorherige Darstellung des Dichloraldehyds, vom Dichloracetal aus zu dem Chlorid  $CHCl_2-CHCl_2$  zu gelangen, habe ich auf Dichloracetal Phosphorchlorid einwirken lassen. Durch Substitution der Aethoxylgruppen, durch Chlor hätte nach der Gleichung:



der Process verlaufen können. Doch gelang es mir nur ein

<sup>1)</sup> Diese Verbindung ist offenbar eine dem intermediären Aldehyd-Aethylchlorid von Wurtz und Frapolli analoge intermediäre Verbindung, nämlich: Dichloraldehyd-Trichloräthylchlorid:



und zwar hat der Rest  $C^2H^2Cl^3$  die Constitution:  $C \begin{array}{c} CH^2C \\ HCl \end{array}$ , da er aus Dichloraldehyd entstanden ist.

A. Geuther.

Chlor an Stelle der Aethoxylgruppe zu substituiren. Die Gleichung:



entspricht dem Hergang.

In einer kleinen Retorte am umgekehrten Kühler befand sich die zur Zersetzung von 50 Gr. Dichloracetal berechnete Menge Phosphorchlorid etwas in Ueberschuss. Das Dichloracetal (50 Gr.) wurde zutropfeln gelassen. In der Kälte trat keine Einwirkung ein, wohl jedoch, sogar heftig, in der Wärme unter Entweichen von Chloräthylgas, das durch Abkühlen leicht condensirt werden konnte. Nachdem sämmtliches Phosphorchlorid gelöst und noch eine Zeit lang die flüssige Masse gekocht worden war, wurde erkalten gelassen. Ungefähr 5 Gr. Phosphorchlorid krystallisirten beim Erkalten aus der Lösung. Diese wurde abgegossen, zur Zersetzung gebildeten Phosphoroxychlorides schnell mit Wasser zersetzt, sofort Aether zugegeben, um das abgeschiedene Oel zu lösen, und die erhaltene ätherische Lösung unter fortwährender Erneuerung des Lösungsmittels mit Wasser gewaschen und schliesslich mit Calciumchlorid entwässert, der Aether abdestillirt und das gewonnene Oel (ca. 66% der sich berechnenden Menge) in einem gewogenen Kölbchen über Schwefelsäure getrocknet. Durch wochenlanges Stehen über Schwefelsäure färbt sich das anfangs farblose, im Geruch an Chlorkohlenoxyd erinnernde Oel gelblich und im Halse des Kölbchens zeigten sich feine nadel förmige Krystallbildungen. Als nach verschiedenen Wägungen sein Gewicht ein constantes blieb, wurde es der Analyse unterworfen.

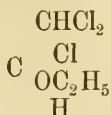
0,206 Gr. Substanz gaben 0,496 Argentichlorid, entsprechend 0,1228 Gr. = 59,61% Chlor.

0,321 Gr. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,1085 Gr. Wasser, entsprechend 0,012 Gr. = 3,75% Wasserstoff, und 0,3035 Gr. Kohlensäure, entsprechend 0,0823 Gr. = 25,79% Kohlenstoff. Daraus berechnet sich für die Verbindung die wahrscheinliche Formel:  $\text{C}^4\text{H}^7\text{Cl}^3\text{O}^2$ .

Berechnet	Gefunden
$\text{C}_4 = 27,04$	25,8
$\text{H}_7 = 3,94$	3,7
$\text{Cl}_3 = 60,00$	59,6
$\text{O} = 9,02$	
100	

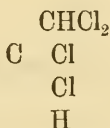


Es hat jedenfalls die Constitution:



d. h. es ist ein Analogon der Verbindung von Aldehyd u. Chloräthyl, welche Wurtz und Frapolli<sup>1)</sup> aus Aldehyd, Alkohol und Chlorwasserstoffgas dargestellt haben und welche wahrscheinlich auch bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Acetal<sup>2)</sup> entsteht.

Es ist also ein Zwischenglied vom Dichloracetal und dem Chlorid:



welches Paternó und ich (s. o.) durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Dichloraldehyd erhalten haben.

Der etwas zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt rührt jedenfalls daher, dass der der Analyse unterworfenen Theil nicht vollkommen rein war, wie es sich auch bei der darauf folgenden Rectification ergab, wobei eine geringe Menge Niedrigsiedendes noch erhalten wurde. Die Hauptmenge destillirte constant zwischen 167° u. 168°.

Jena, Universitätslaboratorium, Juni 1875.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 108, p. 223.

<sup>2)</sup> Vergl. Beilstein ebend. Bd. 112, p. 240.

# Ueber Phosphorverbindungen.

## I. Zur Kenntniss des Phosphoroxybromchlorids.

Von

**Dr. E. Chambon.**

### 1. Verhalten desselben beim Destilliren und in der Hitze.

Bekanntlich hat N. Menschutkin <sup>1)</sup> durch Einwirkung von Brom auch Aethylphosphorigsäurechlorür das Phosphoroxybromchlorid  $\text{POBrCl}^2$  erhalten. Diese Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, welche nach der Angabe Menschutkin's zwischen  $135^\circ$  und  $137^\circ$ , also nicht ganz constant, siedet. Als zum Zweck der im Nachfolgenden beschriebenen Einwirkung ganz reines constant siedendes Phosphoroxybromchlorid nach obiger Methode dargestellt werden sollte, wurde die Beobachtung gemacht, dass bei jeder zur Reinigung desselben vorgenommenen Destillation geringe Mengen eines bei  $100\text{--}115^\circ$  und eines über  $150^\circ$  siedenden Körpers immer wieder auftraten. Da bei der Darstellung der Verbindung nur ganz reine Materialien zur Verwendung gekommen waren, so musste das Phosphoroxychlorid und das Phosphoroxybromid, denn weiter konnten die oben erwähnten Nebenproducte nichts sein, sich aus dem Phosphoroxybromchlorid gebildet haben.

Es existiren nur zwei Möglichkeiten: entweder ist das Phosphoroxybromchlorid ein Gemenge von Phosphoroxybromid und Phosphoroxychlorid, welches durch Destillation schwer zu trennen ist, oder aber es ist eine Verbindung, die aber bei erhöhter Tem-

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. 139, p. 339.

peratur in Phosphoroxybromid und Phosphoroxychlorid zerlegt wird. Obwohl das erstere nach den Mittheilungen von Geuther und Michaelis<sup>1)</sup>, wonach das Phosphoroxychlorid vom Phosphoroxybromid „bequem durch Destillation“ getrennt werden kann, nicht wohl möglich war, so habe ich doch folgenden diese Angaben direct bestätigenden Versuch unternommen.

Es wurde 1 Mgt. reines Oxybromid mit 2 Mgt. reinen Oxychlorids übergossen und während sich das erstere in letzterem löste, die Temperatur gemessen. Dabei fand keine Temperaturerhöhung, sondern eine Temperaturniedrigung statt, das Thermometer fiel von  $+5^{\circ}$  auf  $+4^{\circ}$ . Um die vollständige Lösung des Oxybromides zu bewirken, wurde sodann das Gefäss im Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrte der Inhalt nicht wieder. Beim Destilliren ergab sich, dass die beiden Theile leicht und in kurzer Zeit von einander getrennt werden konnten.

Das wirkliche Phosphoroxybromchlorid, aus Brom und Aethylphosphorigsäurechlorür erzeugt, der fractionirten Destillation unterworfen, verhält sich dabei folgendermaassen. Es destillirt keineswegs constant zwischen  $135^{\circ}$  und  $137^{\circ}$  über, vielmehr zerfällt das bei dieser Temperatur Siedende bei jeder neuen Destillation immer wieder in höher und niedriger Siedendes. Von  $131^{\circ}$  an steigt das Thermometer äusserst langsam bis  $137^{\circ}$ , die über dieser Temperatur übergegangenen Partien erstarrten zu grossen weissen Krystallen.

Durch sehr lange fortgesetzte fractionirte Destillation und mit Zuhülfenahme vieler Zwischenglieder gelang es in der That, die Verbindung in einen unter  $120^{\circ}$  und in einen über  $150^{\circ}$  siedenden Theil zu zerlegen. Aus dem ersteren konnte reines Oxychlorid und aus dem letzteren bei  $43^{\circ}$  schmelzendes Oxybromid in grösserer Menge erhalten werden.

Darnach unterliegt es also keinem Zweifel mehr, dass durch viele Tage lang fortgesetztes Rectificiren das Phosphoroxybromchlorid vollständig in Phosphoroxychlorid und Phosphoroxybromid zerlegt werden kann. Es erklärt dies zugleich, warum die Verbindung nicht bei einem Temperaturgrad siedet.

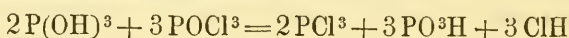
Wenn also, wie hieraus hervorgeht, das Phosphoroxybromchlorid eine Verbindung ist, die durch die zu seiner Destillation nöthige Hitze zerlegt wird, so musste dies auch nach dem Ein-

1) Jenaische Zeitschr. f. Medicin und Naturw. Bd. VI, p. 245.

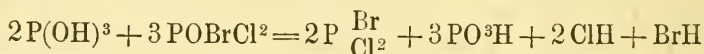
schliessen des Körpers in ein Glasrohr und stärkeres Erhitzen erreicht werden können. Zunächst wurde dasselbe mehrere Tage lang nur auf 150° erhitzt; die Flüssigkeit hatte sich dunkler gefärbt. Ein beträchtlicher Theil destillirte nun unter 130° und ein entsprechender über 140°, ein Theil war aber noch unzersetzt geblieben. Nach abermaligem Einschliessen wurde nun auf 185° erhitzt. Beim Destilliren zeigte sich nun, dass die Verbindung vollständig in Phosphoroxychlorid und Phosphoroxybromid zerfallen war.<sup>1)</sup>

## 2. Einwirkung von phosphoriger Säure auf Phosphoroxybromchlorid.

Geuther<sup>2)</sup> hat nachgewiesen, dass die Einwirkung von phosphoriger Säure auf Phosphoroxychlorid nach der Gleichung



verläuft. Es liegt nun der Gedanke nahe, an Stelle von Phosphoroxychlorid Phosphoroxybromchlorid anzuwenden, um so ein Phosphorbromchlorür  $\text{PBrCl}^2$  nach der Gleichung:



zu erhalten.

Das Phosphoroxybromchlorid, welches angewendet werden sollte, wurde wiederholt destillirt, und immer das zwischen 131 und 137° Uebergehende aufgefangen, eine Maassregel, die sich aus dem Voranstehenden ergibt.

Dasselbe wurde mit der phosphorigen Säure in einer Retorte, die mit einem Rückflusskühler in Verbindung war, zusammengebracht. Die Einwirkung begann erst, nachdem die Temperatur (im Wasserbade) auf 60° gestiegen war. Es entwickelte sich ein Gas und zugleich theilte sich der flüssige Inhalt der Retorte in

---

<sup>1)</sup> Hier mag noch eines Versuches Erwähnung geschehen, nämlich der Einwirkung des Alkohols auf das Phosphoroxybromchlorid, welcher angestellt wurde, um zu erfahren, ob dabei Chlor oder Brom durch Aethoxyl ausgewechselt werden würde. Es hat sich gezeigt, dass das letztere geschieht, indem ein Gas, welches hauptsächlich aus Bromwasserstoff besteht, entweicht, dem nur wenig Chlorwasserstoff beigemengt ist. Das damit erhaltene Silbersalz ist gelb und fast ganz unlöslich in verdünntem Ammoniak.

Geuther.

<sup>2)</sup> Jenaische Zeitschr. für Medicin u. Naturw. Bd. VII, p. 384.



zwei Schichten, eine zähe, schwere und eine darüber stehende, leicht bewegliche. Das entweichende Gas wurde in Wasser aufgefangen' (vergl. c).

a) Untersuchung der leicht beweglichen Flüssigkeit.

Es zeigte sich bei dem Fractioniren des Körpers, dass er leicht in einen bei 81—83° und in einen bei 170° siedenden Theil zerlegt werden konnte. Das Phosphorbromchlorür musste, da das Chlorür bei 76° und das Bromür bei 175° siedet, einen Siedepunkt von etwa 126° haben; obgleich nun der von 100—140° übergehende Antheil besonders aufgefangen und genau untersucht wurde, so konnte doch ein constant siedender Körper daraus nicht isolirt werden, vielmehr zerfiel das ganze Zwischenglied wie oben angegeben.

Das spec. Gewicht des niedrig Siedenden wurde bei + 7° zu 1,60, das des hoch Siedenden bei 8,2° zu 2,99 bestimmt. Das spec. Gewicht des Phosphorchlorürs ist bei 10° zu 1,59, das des Phosphorbromürs bei 0° gleich 2,925 bestimmt.

Phosphrobromchlorür  $\text{PBrCl}^2$  war also nicht entstanden, sondern an seiner Stelle Phosphorchlorür und Phosphorbromür aufgetreten.



b) Untersuchungen des zähflüssigen Rückstandes.

Das Gefäss mit dem Rückstand wurde im Oelbad auf 190° erhitzt und zu gleicher Zeit ein Strom getrockneter Kohlensäure durchgeleitet, um das noch etwa anhaftende Chlorür und Bromür zu entfernen.

Der schaumige Rückstand löste sich leicht in Wasser und zeigte die Reactionen der Metaphosphorsäure und der gewöhnlichen Phosphorsäure.

c. Untersuchung der entwichenen Gase.

Die qualitative Untersuchung ihrer Lösung in Wasser ergab Brom- und Chlorwasserstoff, von ersterem verhältnissmässig wenig. Die quantitative Untersuchung ergab folgende Resultate:

14,3050 Flüssigkeit lieferten

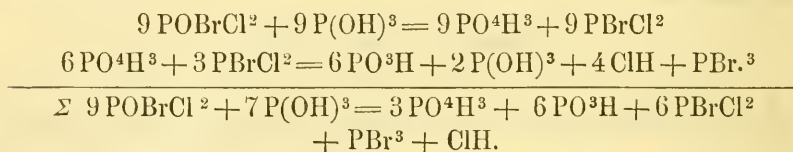
1,5370 Ag Cl<sup>2</sup> + Ag Br<sup>2</sup>

hiervon wurden 0,7170 im Chlorstrom erhitzt; aus dem 0,005 Gr. betragenden Gewichtsverlust berechnen sich:

0,0210 Ag Br<sup>2</sup> entspr. 0,0091 BrH  
0,6960 Ag Cl<sup>2</sup> 0,1770 ClH

Die Menge der Bromwasserstoffsäure verhält sich zu der der Chlorwasserstoffsäure also wie 1 : 19,5. Es ist darnach wohl anzunehmen, dass diese sehr geringe Menge von Bromwasserstoff nicht durch die Reaction selbst, sondern durch die Zersetzung von etwas mit übergegangenem Phosphorbromür gas entstanden ist. Auch das Vorhandensein von etwas phosphoriger Säure in der Flüssigkeit deutet dies mit an.

Das Phosphorbromchlorür ist also, wie es scheint, überhaupt nicht existenzfähig. Es ist möglich, dass dasselbe z. Th. sofort nach seinem Entstehen von der Trihydroxylphosphorsäure angegriffen wird indem es in Chlorür und Bromür zerfällt und ersteres die Säure in Monhydroxylsäure verwandelt, nach folgenden Gleichungen:



Ein Theil des Phosphorbromchlorürs indess müsste dann aber immer noch, wie man sieht, unverändert bleiben.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Auch bei der Einwirkung von Bromchlorid auf überschüssigen Phosphor, welche nach Art der Phosphorchlorürdarstellung vorgenommen wurde, indem das Chlor durch auf 30° erwärmtes Brom geleitet, zum Phosphor trat, erhielten Michaelis und ich kein Phosphorbromchlorür, sondern nur ein durch Destillation leicht trennbares Gemenge von Phosphorchlorür und Phosphorbromür.

## H. Ueber die Einwirkung von Phosphor-oxäthyl-Verbindungen auf Phosphorchloride und phosphorige Säure.

Von

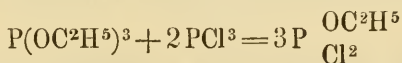
Dr. E. Chambon.

Nachdem Geuther <sup>1)</sup> die Einwirkung der Phosphorchloride auf die Phosphorsäuren genauer untersucht hat, schien es wünschenswerth, dass auch diejenige der Aether und Aethoxylechloride gegen die Chloride und Säuren näher geprüft werde. Ich habe einen Theil der dahin gehörenden Versuche auf Veranlassung des Herrn Prof. Geuther ausgeführt.

### 1. Phosphorigsäureäther und Phosphorchlorür.

Der Aether wurde nach Mittheilung von Hrn. Prof. Geuther durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf alkoholfreies Natriumalkoholat so dargestellt, dass das mit dem gleichen Volum abs. Aether vermischte Phosphorchlorür allmählich zu dem mit abs. Aether übergossenen Alkoholat tropfen gelassen wurde. Nach beendigter Reaction wurde so lange am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt, bis alles Natriumalkoholat umgesetzt war, darauf zuerst der zugefügte Aether im Wasserbade und schliesslich der Phosphorigsäureäther über freiem Feuer im Wasserstoffgasstrom überdestillirt. Durch Rectification wurde er gereinigt.

Die Einwirkung des Phosphorigsäureäthers auf das Phosphorchlorür konnte so vor sich gehen, dass nach der Gleichung:



das Chlorid der monäthylphosphorigen Säure gebildet werden konnte. Es wurden deshalb beide Theile nach diesem Verhältniss, nämlich 10 Gr. Aether und 16,3 Gr. Chlorür in ein Glasrohr eingeschmolzen und dasselbe im Luftbad auf 130° erhitzt. Nach 5 Stunden zersprang es, an den Scherben war ein dicker Ueberzug von Phosphor zu erkennen. Die Reaction konnte also nicht allein nach obiger Gleichung verlaufen sein. In einem neuen Versuch wurden die beiden Theile wieder in derselben Menge in einem Destillationskölbchen am Rückflusskühler zunächst im Wasserbade

<sup>1)</sup> Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. Bd. VII, p. 380.

erwärmt. Nach längerem Sieden begann eine Phosphorauscheidung, welche so zunahm, dass bald der ganze Boden des Gefässes mit gelben Flocken bedeckt war. Gleichzeitig entwickelte sich viel Chloräthyl. Nach etwa 18stündiger Einwirkung hörte die Gasentwicklung auf, das Kölbchen wurde nun in ein Oelbad gebracht. Bei  $120^{\circ}$  destillirten 12 Gr. über, als die Temperatur bis  $200^{\circ}$  gestiegen war, entwickelte sich unter Aufschäumen Phosphorwasserstoffgas unter Abscheidung von Phosphor. Die Destillation musste unterbrochen werden.

Das Uebergegangene, welches bei einer neuen Destillation bis  $122^{\circ}$  wieder ganz überging, konnte durch Fractionirung in Phosphorchlorür und Phosphoräthoxylechlorid  $P(OC^2H^5)Cl^2$ , nachgewiesen durch Sdp.  $117^{\circ}$  und Chlorbestimmung, zerlegt werden. Der Rückstand wurde zunächst mit Aether behandelt, darin löste sich aber nur etwa 1 Gr., der sich wie phosphorige Säure verhielt. Darauf wurde mit Wasser behandelt. In der filtrirten sauren Lösung konnte nachgewiesen werden: phosphorige Säure, gewöhnliche Phosphorsäure und Aetherphosphorsäure. Erstere auf bekannte Weise, letztere durch Neutralisation mit Baryumcarbonat und Eindampfen des Filtrates, welches grossblättrige Krystalle des Baryumäthylphosphates lieferte.

Aus dem Versuch geht hervor, dass zuerst die Reaction nach obiger Gleichung verläuft, dass aber auf das gebildete Phosphoräthoxylechlorid wieder entweder Phosphorchlorür oder Phosphorigsäureäther einwirkte. Da ersteres indess übrig geblieben war, so konnte es nur der letztere sein, welcher es theilweise verändert hatte. Dass dem so ist, zeigt der folgende Versuch.

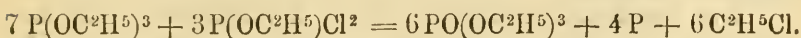
## 2. Phosphorigsäureäther und Phosphoräthoxylechlorid.

In einem Destillationskölbchen, das mit einem Rückflusskühler verbunden war, wurden gleiche Mischungsgewichte, nämlich 15 Gr.  $P(OC^2H^5)^3$  und 13,5 Gr.  $P(OC^2H^5)Cl^2$  zusammengebracht. Da in der Kälte das homogene Gemisch keine bemerkbare Einwirkung äusserte, so wurde im Wasserbade langsam erhitzt. Schon bei  $90^{\circ}$  begann eine gelinde Gasentwicklung und eine Abscheidung von gelbem Phosphor, die sich immer mehr und mehr steigerten. Das zuweilen stossweise entweichende Gas war Chloräthyl. Nach beendeter Reaction wurde das Kölbchen



geraume Zeit im Oelbad auf  $122^{\circ}$ , und als kein Chloräthyl mehr entwich, auf  $140^{\circ}$  erhitzt, ohne dass etwas überdestillirte. Der Rückstand im Kölbchen wurde nun mit abs. Aether behandelt, worin sich Alles, bis auf den Phosphor, löste, davon abfiltrirt, der Aether im Wasserbade abdestillirt und der flüssige gelbliche Rückstand für sich destillirt. Er ging über beim Siedepunkt des Phosphorsäureäthers, mit dem er alle Eigenschaften gemein hatte.

Die Umsetzung verläuft nach folgender Gleichung:



Diese Umsetzungsart erklärt das Auftreten von Phosphor und Aetherphosphorsäure im vorigen Versuch.

### 3. Phosphorigsäureäther und phosphorige Säure.

Beide Substanzen wurden zu gleichen Mischungsgewichten, nämlich 5 Gr.  $\text{PO}^3\text{H}^3$  und 10 Gr.  $\text{P}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$  zusammengebracht, so dass die in einer Retorte bereitete krystallinische Säure mit dem Aether übergossen und die Retorte mit einem Rückflusskühler verbunden wurde.

Weder in der Kälte, noch beim Erwärmen im Wasserbade, wobei die geschmolzene phosphorige Säure sich mit dem Phosphorigsäureäther homogen mischte, noch beim weiteren Erhitzen im Oelbade war Einwirkung bemerklich. Als das Oelbad  $200^{\circ}$  warm war, destillirte eine stark nach Phosphorwasserstoff riechende Flüssigkeit (7,5 Gr.) über, die sich als unveränderter Phosphorigsäureäther erwies. Der Rückstand in der Retorte bestand aus phosphorsäurehaltiger phosphoriger Säure. Eine Einwirkung hatte also nicht stattgefunden, nur ein Theil von phosphoriger Säure war in der hohen Temperatur für sich zersetzt worden.

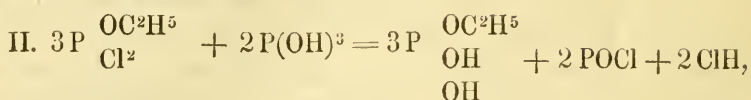
Wäre der Phosphorigsäureäther:  $\text{PO}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2\text{C}^2\text{H}^5$  constituirte so hätte durch die phosphorige Säure eine Reduction desselben zu  $\text{P}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2\text{C}^2\text{H}^5$  eintreten sollen, was nicht geschehen ist.

### 4. Phosphoräthoxylechlorid und phosphorige Säure.

Die Einwirkung beider Substanzen konnte nach Analogie der Einwirkung von Phosphoräthoxylechlorid auf Phosphorigsäureäther (vergl. 2) vor sich gehen, nämlich nach der Gleichung:



oder aber nach folgender Art:



wonach das Chlorid einer einbasischen phosphorigen Säure hätte entstehen können.

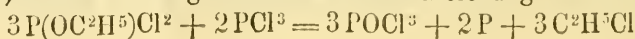
Die angewandten Mengen, 10 Gr. krystallisirte  $\text{PO}^3\text{H}^3$  und 27 Gr. Phosphoräthoxylechlorid, entsprachen dem Verhältniss der beiden Gleichungen. Sie wurden in einer Retorte, verbunden mit Rückflusskühler, zusammengebracht. In der Kälte fand keine Einwirkung statt, bei  $60^\circ$  im Wasserbade begann eine sehr schwache Gasentwicklung, beim weiteren Erhitzen, als die phosphorige Säure abgeschieden war, begann sich Phosphor abzuschcheiden und bald war der Inhalt der Retorte roth gefärbt. Die Gasentwicklung dauerte mehrere Stunden. Der sich entwickelnde Gas bestand aus Salzsäure und Chloräthyl. Nach Beendigung der langsam verlaufenen Einwirkung waren in der Retorte zwei Schichten vorhanden, eine leichtflüssige obere und eine zähflüssige untere. Die erstere wurde abgegossen und destillirt, ihr Gewicht betrug 16,5 Gr. Sie erwies sich als unverändertes Aethoxylechlorid des Phosphors, während die untere Schicht gewöhnliche Phosphorsäure war.

Die Einwirkung war demgemäss nach Art I verlaufen, also analog der Einwirkung von Phosphoräthoxylechlorid auf Phosphorsäureäther.

Wäre das Phosphorigsäurechlorid von der Constitution:  $\text{PO}^{\text{v}}.\text{Cl}^2.\text{C}^2\text{H}^5$ , so hätte durch die phosphorige Säure nothwendig daraus  $\text{PO}^{\text{III}}\text{Cl}^2.\text{C}^2\text{H}^5$  und Phosphorsäure entstehen müssen. Das ist aber nicht geschehen (vergl. :).

## 5. Phosphoräthoxylechlorid und Phosphorechlorür.

Da sich bei den früher angeführten Versuchen gezeigt hatte, dass das Phosphoräthoxylechlorid bei der Umsetzung unter Abscheidung von Phosphor Chloräthyl bilden konnte, so wurde vermuthet, die Umsetzung könne nach der Gleichung:



verlaufen, und es wurden deshalb die Mengen diesem Verhältniss nach angewandt, nämlich 10 Gr.  $\text{POCl}_2$  und 7 Gr.  $\text{PCl}_3$ . Beide mischten sich homogen. In der Kälte fand keine Einwirkung statt, eben so wenig im Wasserbade, das Chlorür destillirte nur in die Höhe, wurde aber im Abflusskühler wieder condensirt und floss zurück. Auch als im Oelbade die Temperatur auf  $130^\circ$  gesteigert wurde, war keine Einwirkung wahrzunehmen, eben so wenig beim längeren Sieden der Flüssigkeit über freiem Feuer.

Nun wurden 10 Gr. der gleichförmigen Mischung in ein Rohr eingeschmolzen und längere Zeit auf  $125^\circ$  erhitzt, es war keine Einwirkung zu bemerken; als aber dann die Temperatur auf  $160^\circ$  gesteigert wurde, konnte die beginnende Abscheidung von Phosphor bemerkt werden.

Die Erhitzung wurde fortgesetzt und die Abscheidung von Phosphor setzte sich fort. Beim Oeffnen des Rohres entwichen grosse Mengen von reinem Chloräthylgas. Nachdem wieder das Rohr zugeschmolzen war und die Operation so lange, als noch Chloräthyl entwich, fortgesetzt war, wog die Flüssigkeit in der Röhre 8 Gr. und war fast ganz reines Phosphorchlorür.

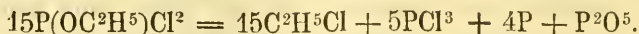
Die Röhre wurde nun im Oelbade auf  $130^\circ$  erhitzt, während ein Strom trockner Kohlensäure hindurch geleitet wurde, und so alles Flüchtige aus ihr entfernt. Der in der Röhre verbliebene feste Rückstand wurde in kaltem Wasser gelöst, vom ausgeschiedenen Phosphor abfiltrirt und untersucht. Er fällte Eiweisslösung und Baryumchlorid, Argentinitrat weiss, bestand also aus Metaphosphorsäure, daneben waren nur noch geringe Mengen von phosphoriger Säure nachweisbar. Als die Lösung längere Zeit gekocht worden war, war die Metaphosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure übergegangen.

Wenn die Einwirkung nach dem Gefundenen nach der Eingangs angeführten Gleichung wirklich verlaufen wäre, so hätte, da nach dem Behandeln des Rückstandes Metaphosphorsäure vorhanden war, durch Einwirkung von Phosphor auf Phosphoroxychlorid in höherer Temperatur Phosphorchlorür und Phosphorsäureanhydrid entstehen müssen, was, wie ein besonderer Versuch darthat, bei  $165^\circ$  nicht geschieht.

Es blieb also keine andere Erklärung für die Zersetzung übrig, als die, dass das Phosphorchlorür auf das Phosphoräthylchlorid überhaupt nicht eingewirkt habe, letzteres sich vielmehr für sich bei der angewandten Temperatur von  $160^\circ$  zersetzt habe.



in Phosphorchlorür, Phosphor, Chloräthyl und Phosphorsäureanhydrid nach der Gleichung:



Darauf deutete auch das in grösserer Menge als angewandt gefundene Phosphorchlorür hin. Es wurde deshalb der folgende Versuch angestellt.

#### 6) Phosphoräthoxylehlorid für sich erhitzt.

7 Gr. reine Verbindung wurden im geschlossenen Glasrohr längere Zeit auf  $165^\circ$  erhitzt. An den Wänden des Rohres schied sich Phosphor ab, beim Oeffnen entwich viel Chloräthyl. Das Erhitzen und Oeffnen wurde abwechselnd so lange wiederholt, als kein Druck im Innern mehr vorhanden war. Der 2,5 Gr. wiegende flüssige Inhalt wurde destillirt, er besass den Siedepunkt und die Eigenschaften des Phosphorchlorürs. Der Rückstand in der Röhre wurde durch Erhitzen des Rohrs und Einleiten von trockenem Wasserstoffgas auf  $120^\circ$  längere Zeit erhitzt, um etwa vorhandenes Flüchtige noch zu vertreiben, sodann in Wasser gelöst, was unter Erwärmung geschah, und durch Filtration vom abgeschiedenen Phosphor getrennt. Die Lösung enthielt viel Metaphosphorsäure.

Es zersetzt sich also in der That das Phosphoräthoxylehlorid für sich beim Erhitzen auf  $165^\circ$  in Chloräthyl, Phosphor, Phosphorchlorür und Phosphorsäureanhydrid, also nach der in 5., aufgeführten Gleichung.

Auch das Sonnenlicht scheint dieselbe Zersetzung zu bewirken, wenigstens schied ein Phosphoräthoxylehlorid und Phosphorchlorür enthaltendes Rohr darin rothen Phosphor ab. Es wird auch hier das vorhandene Phosphorchlorür gleichgültig sein.

#### 7) Phosphoroxy-äthoxylehlorid für sich erhitzt.

Nach der Zersetzung, welche in höherer Temperatur das Phosphoräthoxylehlorid erleidet, war es wahrscheinlich, dass auch das Phosphoroxyäthoxylehlorid oder das Chlorid der Monäthylphosphorsäure  $\text{PO}(\text{OC}^2\text{H}^5)\text{Cl}^2$  zerlegt werde. Der Versuch hat dies bestätigt.

8 Gr. desselben wurden im verschlossenen Rohr allmählig erhitzt, bei  $140^\circ$  tritt Zersetzung unter beginnender schwacher



Bräunung ein, bei 160° geht sie leicht von statten. Es scheidet sich an den Wänden eine zähe Substanz aus, indem die Bräunung noch etwas zunimmt, ohne bedeutend zu werden. Beim Oeffnen des Rohres entweicht viel Chloräthyl, während die Flüssigkeit reines Phosphoroxychlorid ist und der feste Rückstand mit Phosphorpentachlorid behandelt ohne Einwirkung von Salzsäure zu Phosphoroxychlorid wurde, also keine Metaphosphorsäure, sondern wohl nur Phosphorsäureanhydrid war, die Zersetzung also nach der Gleichung:



verlief.

Der gebildete Phosphorsäureanhydrid kann hier aus dem Zwischenglied  $\text{PO}^2\text{Cl}$ , d. h. aus dem Metaphosphorsäurechlorid entstanden sein, indem ist:

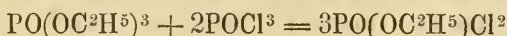


Das Metaphosphorsäurechlorid scheint also wenig beständig zu sein.

### 8) Phosphorsäureäther und Phosphoroxychlorid.

Bei der Einwirkung des Phosphorigsäureäthers auf Phosphorchlorür (vergl. 1.) hat sich ergeben, dass sich beide zu Phosphoräthoxylchlorid vereinigen können, indem sie sich in das Chlor theilen, nur wird dort durch gleichzeitige Einwirkung des entstandenen Phosphoräthoxylchlorids auf Phosphorigsäureäther eine weiter gehende Zersetzung bewirkt, beruhend auf dem Uebergang trivalenter Phosphorverbindungen in pentavalente, unter Abscheidung von Phosphor. Bei der Einwirkung zweier pentavalenter Phosphorverbindungen, wie der Phosphorsäureäther und das Phosphoroxychlorid es sind, war also eine Umsetzung im angeführten Sinne ohne wesentliche Nebenproducte zu erwarten, wie sich es auch ergeben hat.

Beide Verbindungen wurden im Verhältniss der Gleichung:



in ein Rohr eingeschlossen und während 3 Stunden auf 110° erhitzt. Die Flüssigkeit hatte sich etwas dunkler gefärbt und ergab beim Destilliren, dass sich bereits der grösste Theil zu dem bei 167° siedenden Phosphoroxyläthoxylchlorid vereinigt hatte.

Jena, Universitäts-Laboratorium, Juli 1875.

### III. Ueber einige bei der Umsetzung von Phosphorverbindungen statthabende nähere Vorgänge.

Von

A. Geuther.

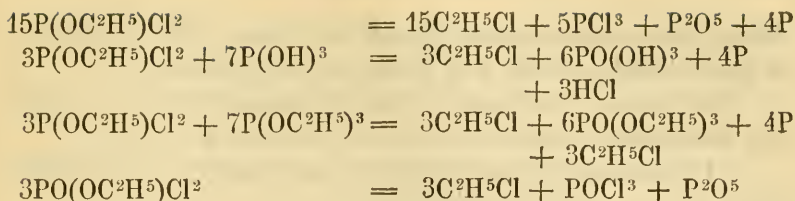
Die im Vorhergehenden mitgetheilten Versuche des Herrn Dr. Chambon sind von besonderem Interesse deshalb, weil in ihnen Verbindungen zur Wirkung kommen, welche neben Chlor auch Oxyl-Gruppen (Aethoxyl) enthalten und das Verhalten dieser Verbindungen ein den ihnen entsprechenden Phosphor-Hydroxyl-Chloriden, welche bis jetzt für sich nicht gekannt sind (obwohl ihre Existenz so gut möglich erscheint, wie die des Sulfurylhydroxylechlorids), analoges sein wird. Letzteres aber ist von grosser Wichtigkeit für die Umsetzungsvorgänge, welche bei der Einwirkung von Phosphorchloriden auf Phosphorsäuren statthaben, weil Hydroxylechloride dabei als Reactionszwisehenglieder auftreten können.

Zunächst weiss man aus den Versuchen von Wichelhaus,<sup>1)</sup> dass die Beständigkeit der Diäthoxyl-Chlor-Verbindungen des Phosphors eine sehr geringe ist, sowohl das Diäthoxylphosphorigsäurechlorid:  $P(OC^2H^5)^2Cl$ , als das Diäthoxyl-phosphorsäurechlorid:  $PO(OC^2H^5)^2Cl$  lassen sich nicht unzersetzt destilliren. Eine grössere Beständigkeit besitzen dagegen die Monäthoxylchloride. Diese reicht bei ihnen bis  $140^\circ$ , bei  $160^\circ$  schon werden sie allmählig aber ganz zersetzt (vergl. oben S. 102). Das Monäthoxylphosphorigsäurechlorid  $P(OC^2H^5)Cl^2$  destillirt bei  $117^\circ$  unverändert, das Monäthoxylphosphorsäurechlorid  $PO(OC^2H^5)Cl^2$  dagegen destillirt bei  $167^\circ$  nur „ziemlich constant und unter geringer Zersetzung.“

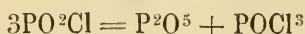
Diese Zersetzung der Monäthoxylphosphorchloride beruht nun, wie die Versuche Chambon's ergeben, darauf, dass sie ihr Aethyl mit Chlor als Chloräthyl verlieren.

Beweise für diese erste Thatsache sind folgende Reactionen (vergl. oben Versuch: 6, 4, 2 u. 7):

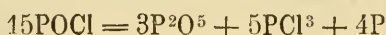
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. und Pharm. Suppl. Bd. VI, p. 264.



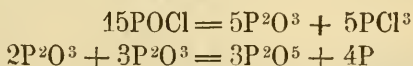
Die nach dem Austritt von Chloräthyl verbleibenden Reste:  $\text{POCl}^{\text{III}}$  und  $\text{PO}^{\text{V}}\text{Cl}$  erleiden nun eine weitere Zersetzung und zwar zerfällt der letztere, welcher das Chlorid der Metaphosphorsäure darstellt, und nicht beständig ist, in Phosphorsäureanhydrid und Phosphoroxychlorid nach der Gleichung:



während der erstere, welcher das Chlorid der noch unbekannten einbasischen phosphorigen Säure darstellt, gleichfalls keinen Bestand hat, sondern sofort in Phosphorsäureanhydrid, Phosphorchlorür und Phosphor zerfällt, nach der Gleichung:



und zwar in der Art, dass ein Theil des Phosphors in ihm sich auf Kochen des andern Theils höher oxydirt, wie es die folgenden Gleichungen veranschaulichen:



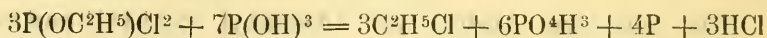
Das ist die zweite Thatsache, welche diese Versuche ergeben.

Die Unbeständigkeit der Verbindungen des trivalenten Phosphors im Allgemeinen und seiner Sauerstoffverbindungen im Speziellen, zusammen mit ihrer grossen Neigung, in Verbindungen des pentavalenten Phosphors überzugehen, ist die offenbare Ursache der angeführten Umsetzung, wie sie in der letzten Gleichung Ausdruck gefunden hat. Wenn dem nun so ist, so muss die Reduction von  $\text{P}^2\text{O}^3$  zu Phosphor auch durch andere kräftig sauerstoffwegnehmende Verbindungen stattfinden können und braucht nicht durch  $\text{P}^2\text{O}^3$  selbst zu geschehen. Dies wird in der That bewirkt, sowohl durch phosphorige Säure, als durch Phosphorigsäureäther, welche Verbin-

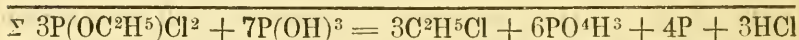
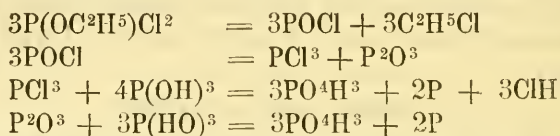
dungen den ganzen Sauerstoffgehalt des Restes POCl wegnehmen, so dass Phosphorchlorür und Phosphor übrig bleibt.

Die Beweise für diese dritte Thatsache sind in folgenden Reactionen enthalten (vergl. oben Versuch 4 u. 2):

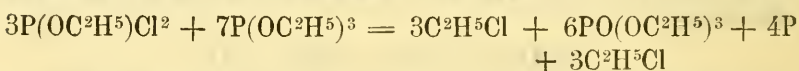
1) Phosphoräthoxylechlorid und phosphorige Säure setzen sich um nach der Gleichung:



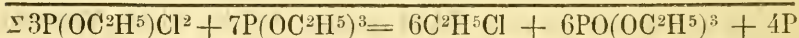
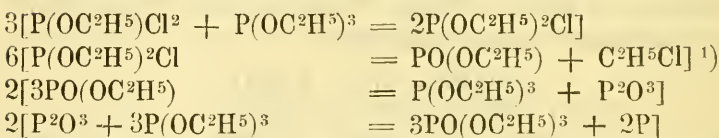
Diese Gleichung setzt sich aber wieder zusammen aus den folgenden:



2) Phosphoräthoxylechlorid und Phosphorigsäureäther setzen sich um nach der Gleichung:

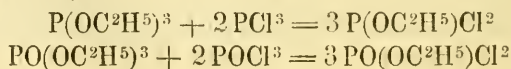


Diese Gleichung setzt sich aber zusammen aus den folgenden:



Als vierte Thatsache ergibt sich schliesslich aus den obigen Versuchen, dass bei der Einwirkung von Aethoxylverbindungen auf Chloride gleichwerthigen Phosphors eine möglichst symmetrische Vertheilung des Chlors und des Aethoxyls stattfindet.

Die Beweise dafür liefern folgende Reactionen (vergl. oben Versuch 1 und 8):



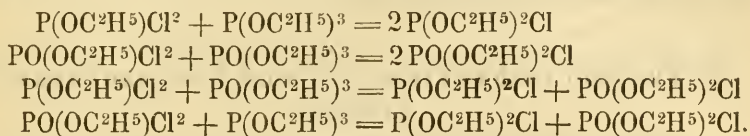

---

<sup>1)</sup> Wahrscheinliche Zersetzung des Phosphordiäthoxylechlorids bei der Destillation, worüber Versuche noch fehlen.



Da, wo eine solche Vertheilung nicht weiter möglich ist, wie z. B. zwischen  $\text{P}(\text{OC}^2\text{H}^5)\text{Cl}^2$  und  $\text{PCl}^3$ , findet auch keine Einwirkung mehr statt (vergl. oben Versuch 5).

Es ist darnach wahrscheinlich, aber durch Versuche noch nachzuweisen, dass auch folgende Umsetzungen stattfinden:



Wie sich die Umsetzung aber gestalten wird, wenn Aethoxylverbindungen und Chloride verschiedenwerthigen Phosphors auf einander einwirken, ist bis jetzt nicht bekannt gewesen. Ich habe einige solcher Versuche, deren Resultate im Folgenden mitgetheilt werden, durch Herrn Dr. O. Hergt anstellen lassen.

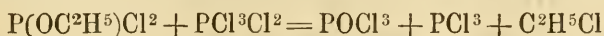
### 1. Phosphoräthoxylechlorid und Phosphorpentachlorid.

In einem Destillationskölbchen wurden zu 7,9 Gr. (= 1 Mgt.) Phosphoräthoxylechlorid  $\text{P}(\text{OC}^2\text{H}^5)\text{Cl}^2$  gefügt 11,3 Gr. (= 1 Mgt.) Phosphorpentachlorid, dasselbe mit einem aufwärts gerichteten Kühler verbunden, dessen oberes Ende ein nach abwärts gerichtetes Gasleitungsrohr trug, das in ein mit einer Kältemischung umgebenes Rohr reichte.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt, sie beginnt aber und zwar sogleich ziemlich heftig beim Erwärmen durch ein Wasserbad auf 50—60°. Wird das Gefäß wieder abgekühlt, so hört die Reaction wieder auf. Zur Vollendung derselben wurde bis zum Verschwinden allen Phosphorpentachlorids auf 60° erwärmt.

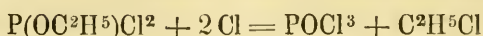
In der Kältemischung hatten sich 3,4 Gr. einer als Chloräthyl zu erkennenden Flüssigkeit angesammelt. Die im Kölbchen enthaltene Flüssigkeit liess sich bei der Rectification zerlegen in einen von 75—80° und einen von 105—110° siedenden Theil, von dem der eine sich als Phosphortrichlorid, der andere als Phosphoroxychlorid erwies.

Die Einwirkung verläuft also nach der Gleichung:



wonach sich 3,5 Gr. Chloräthyl berechnen. Das Phosphorpenta-

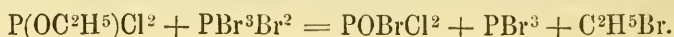
chlorid wirkt also wie ein Gemenge von Phosphortrichlorid und Chlor. Das Chlor wirkt bekanntermaassen nach der Gleichung:



das Phosphortrichlorid bleibt übrig.

## 2. Phosphoräthoxylechlorid und Phosphorpentabromid.

In gleichen Mischungsgewichten wurden die Körper zusammen gebracht. In der Kälte keine Einwirkung. Es entstanden: Bromäthyl, Phosphoroxybromchlorid (134—140°) und Phosphorbromür (173—175°). Die Einwirkung findet also analog der des freien Broms statt, nach der Gleichung:

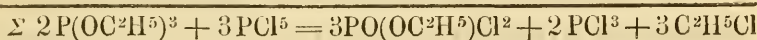
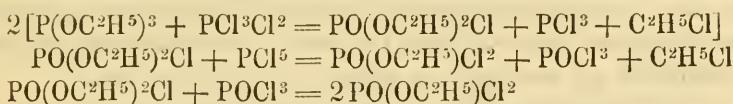


Sie zeigt vollkommen sicher, dass dabei das Phosphorpentabromid in Phosphortribromid und Brom zerfällt und letzteres wirkt, während das erstere unverändert bleibt. Ihr analog muss also auch die Wirkung des Pentachlorids im vorigen Versuch sein, das dort gebildete  $\text{PCl}^3$  muss also vom  $\text{PCl}^5$  her stammen und kann nicht etwa erst durch Auswechslung der Äthoxylgruppe gegen Chlor aus Phosphoräthoxylechlorid erzeugt worden sein.

## 3. Phosphorigsäureäther und Phosphorpentachlorid.

Beide Substanzen wurden zu gleichen Mischungsgewichten angewandt, nämlich 9 Gr.  $\text{P}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$  und 11,5 Gr.  $\text{PCl}^5$ , und das Pentachlorid allmählich zum Äther in kleinen Portionen gegeben. Es löste sich unter starker Erwärmung auf. Die entstandene völlig klare Flüssigkeit wurde nun eine halbe Stunde am umgekehrten Kühler erwärmt und das entweichende Chloräthyl condensirt. Seine Menge betrug 3,2 Gr. Nun wurde im Wasserstoffstrome auf dem Wasserbade destillirt. Dabei gingen 9 Gr. Flüssigkeit über, welche bei der Fractionirung sich als aus Phosphortrichlorid und Phosphoräthoxylechlorid  $\text{P}(\text{OC}^2\text{H}^5)\text{Cl}^2$  bestehend erwiesen. In dem letzteren, welches zwischen 115—120° destillirte, war nach dem Zersetzen mit Wasser kaum eine Spur

Phosphorsäure nachzuweisen, ihm also kein Phosphoroxychlorid beigemischt, eben so wenig war dies mit dem zwischen 75 und 85° destillirten Chlorür der Fall. Es war also dabei überhaupt kein Phosphoroxychlorid entstanden. Bei der Rectification blieb noch wenig von Höhersiedendem übrig und im ersten Destillationsgefäß von der Einwirkung ein dicker Rückstand, der im Wasser gelöst keinen Niederschlag mit Magnesiumsalz gab, also Aethylphosphorsäureabkömmlinge, aus Aethylphosphorsäurechloriden und Feuchtigkeit entstanden, enthielt. Die Reaction wird nach folgenden Gleichungen verlaufen sein:



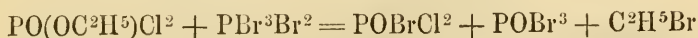
Damit stimmt wenigstens die gefundene Menge von Chloräthyl überein, denn es berechnen sich auf die angewandte Menge  $\text{PCl}^5$ : 3,5 Gr. Chloräthyl, während 3,2 Gr. erhalten wurden. Das gebildete  $\text{PCl}^3$  wirkte nun zum Theil weiter auf noch vorhandenen Phosphorigsäureäther unter Bildung von  $\text{P}(\text{OC}^2\text{H}^5)\text{Cl}^2$ , ebenso z. Th. wohl auch das entstandene  $\text{PO}(\text{OC}^2\text{H}^5)\text{Cl}^2$ .

Also auch in diesem Versuch ist die beginnende Einwirkung des Phosphorpentachlorids eine solche, wie sie nach den Versuchen von Wichelhaus<sup>1)</sup> das Chlor allein vollbringt:



#### 4. Phosphoroxy-äthoxylchlorid und Phosphorpentabromid.

Zu 1 Mgt.  $\text{PBr}^5$  wurde ein Mgt.  $\text{PO}(\text{OC}^2\text{H}^5)\text{Cl}^2$ <sup>2)</sup> tropfen gelassen. Die erhaltene Flüssigkeit bestand aus Bromäthyl, Phosphoroxybromchlorid und Phosphoroxybromid. Die Einwirkung war also verlaufen nach der Gleichung:



Das Aethoxyl wurde hier also, da Phosphor durch den Sauerstoff desselben nicht höher zu oxydiren war, einfach gegen Brom

<sup>1)</sup> a. a. O., p. 269.

<sup>2)</sup> Durch Einwirkung von  $\text{PCl}^5$  auf  $2\text{C}^2\text{H}^5\text{O}$  und Einleiten von Chlor dargestellt.

ausgewechselt, ganz in derselben Art, wie es beim Hydroxyl geschieht.<sup>1)</sup>

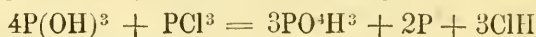
Aus diesen Versuchen geht also die wichtige Thatsache hervor, dass das Phosphorpentachlorid und das Phosphor-pentabromid bei ihrer Einwirkung auf Aethoxylverbindungen des trivalenten Phosphors sich verhalten, wie ein Gemisch von  $\text{PCl}^3$  und  $2\text{Cl}$  resp.  $\text{PBr}^3$  und  $2\text{Br}$ .

Diese Thatsache, zusammen mit den vier oben angeführten, aus der Wechselwirkung von Verbindungen aequivalenten Phosphors sich ergebenden, erlaubt nun, wenn man sie anwendet auf die den Aethoxylverbindungen analogen Hydroxylverbindungen des Phosphors, die Vorgänge bei diesen Wechselwirkungen völlig verständlich zu machen, was seither nicht möglich war.

Die Einwirkung der verschiedenen Phosphorchloride auf die verschiedenen Hydroxylverbindungen habe ich früher untersucht.<sup>2)</sup>

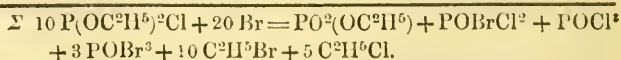
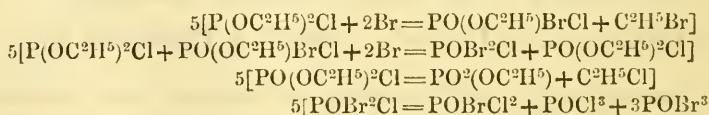
## I. Phosphorige Säure.

1) Die Einwirkung von  $\text{P}(\text{OH})^3$  auf  $\text{PCl}^3$  verläuft, wie Kraut<sup>3)</sup> gezeigt hat, nach der Gleichung:



Ich habe früher gemeint, man könne diese Reaction aus den 2 Phasen

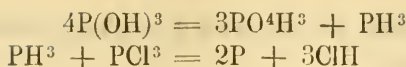
<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit wurde auch die Einwirkung von Brom auf Phosphordiäthoxylechlorid:  $\text{P}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2\text{Cl}$  untersucht. Wichelhaus (a. a. O., p. 269) erhielt bei der Einwirkung von Chlor:  $\text{PO}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2\text{Cl}^2$  und Chloräthyl. Das Brom wurde zum Diäthoxylechlorid tropfen gelassen, so lange als seine Farbe noch verschwand. Die Reaction ist sehr heftig. Die destillirenden Flüssigkeiten bestanden aus: Bromäthyl, Phosphoroxylechlorid, Phosphoroxylbromchlorid und Phosphoroxylbromid, während der nicht flüchtige Rückstand nach dem Lösen in Wasser die Reactionen der Metaphosphorsäure gab (vielleicht ursprünglich der Aether derselben war). Die Einwirkung wird nach folgenden Gleichungen verlaufen sein:



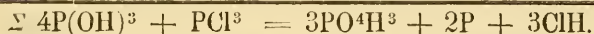
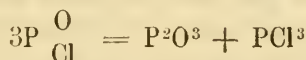
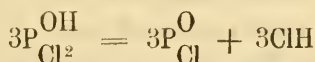
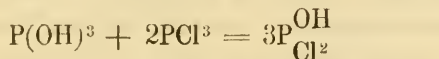
<sup>2)</sup> Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw., Bd. VII, p. 126 u. 380.

<sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 158, p. 333.

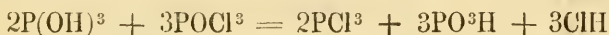




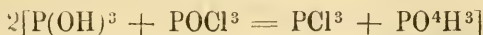
zusammengesetzt denken. Indessen die Zersetzung findet bei einer Temperatur statt (100° u. niedriger), bei welcher eine Zersetzung der phosphorigen Säure im obigen Sinne für sich noch nicht eintritt. Der Vorgang wird aber nun leicht erklärt durch folgende analoge Umsetzungen:



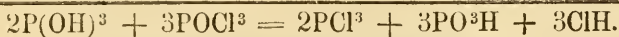
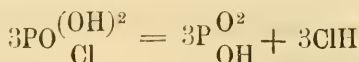
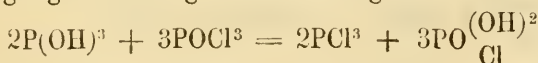
2) Die Einwirkung von  $\text{P(OH)}^3$  auf  $\text{POCl}^3$  verläuft nach der Gleichung:



welche man aus den beiden folgenden zusammengesetzt denken kann:



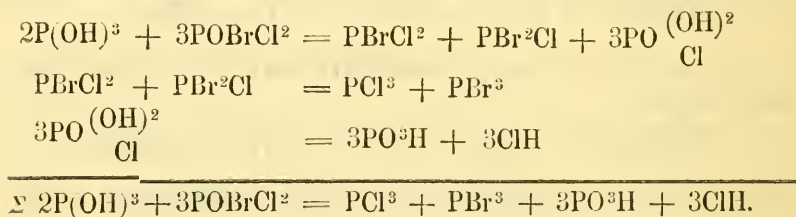
Nun wirkt aber  $\text{PCl}^3$  auf  $\text{PO}^4\text{H}^3$  leichter noch als  $\text{POCl}^3$  ein unter Abscheidung von Phosphor. Diese Reaction müsste also auch statthaben, es wird aber kein Phosphor abgeschieden, also genügt diese Erklärung nicht. Leicht erklärt wird nun aber der Hergang durch folgende Gleichungen:



Es wechselt hier also, wie man sieht, die phosphorige Säure sofort ihren ganzen Hydroxylgehalt gegen Chlor aus; wäre dies nicht der Fall, so würde ein Phosphorhydroxylchlorür entstehen, das sich nur unter Phosphorabscheidung zersetzen könnte.

Das gebildete Chlorür ist also aus der phosphorigen Säure hervorgegangen.

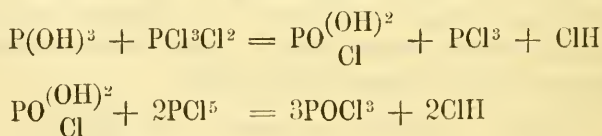
Analog ist die Einwirkung von  $\text{POBrCl}^2$  auf  $\text{P(OH)}^3$  zu erklären, nur dass hier, wie Chambon p. 95 gezeigt hat, weder ein  $\text{PBrCl}^2$  noch ein  $\text{PBr}^2\text{Cl}$  gebildet wird, sondern an Stelle derselben  $\text{PBr}^3$  und  $\text{PCl}^3$  auftreten. Man kann daran denken, dass die Beständigkeit des Phosphoroxybromchlorids keine sehr grosse ist, sondern bei der Destillation stetig in  $2\text{POCl}^3$  u.  $1\text{POBr}^3$  zerfällt. (siehe oben p. 93) und annehmen, es zerfiele bei der Einwirkung ebenso und wirke wie ein Gemenge von  $\text{POCl}^3$  und  $\text{POBr}^3$ . Dann aber müsste neben Chlorwasserstoff auch Bromwasserstoff auftreten, was nicht der Fall ist. Es bleibt deshalb weiter keine Annahme übrig, als dass gemischte Bromchlorüre des Phosphors nicht beständig sind, sondern sofort in das einfache Bromür und Chlorür zerfallen. Der Verlauf der Einwirkung ist dann folgender:



3) Die Einwirkung von  $\text{P(OH)}^3$  auf  $\text{PCl}^5$  verläuft sofort nach der Gleichung:



Dieselbe setzt sich aus den folgenden beiden zusammen:



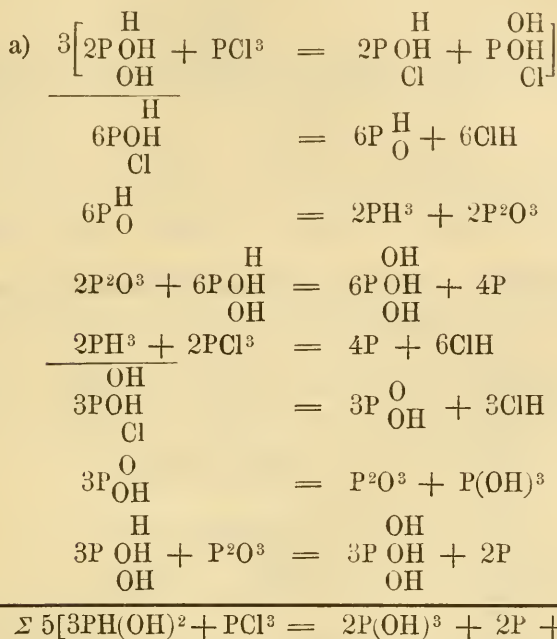
Hier ist also das entstandene Chlorür aus dem Superchlorid hervorgegangen.

## II. Unterphosphorige Säure.

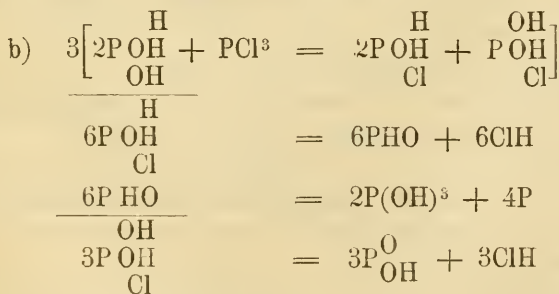
1) Die Einwirkung von  $\text{PH(OH)}^2$  auf  $\text{PCl}^3$  verläuft sehr lebhaft zunächst nach der Gleichung:

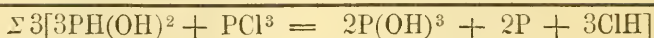
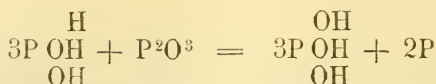


Diese Endreaction lässt sich aus den folgenden Gleichungen zusammensetzen:



Diese Umsetzung kann aber auch anders verlaufen, es kann nämlich das Chlor nicht mit dem Wasserstoff des Hydroxyls, sondern mit dem am Phosphor befindlichen selbstständigen Wasserstoff als Chlorwasserstoff austreten und den Rest PHO, welcher sich in  $2\text{P}$  und  $\text{P}(\text{OH})^3$  umsetzt, hinterlassen. Geschieht dies, so würde die Endeinwirkung dieselbe sein, aber das Ganze nach folgenden Gleichungen verlaufen:

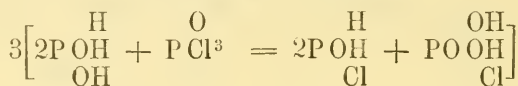




2. Die Einwirkung von  $\text{PH}(\text{OH})^2$  auf  $\text{POCl}^3$  verläuft (zunächst) nach der Gleichung:



Die Endreaction setzt sich aus den Gleichungen zusammen, welche den unter b) aufgeführten entsprechen:



Da das Phosphoroxychlorid auf Phosphorwasserstoff keine Einwirkung äussert, dieser deshalb also auftreten müsste, wenn die Reaction nach der Form a) im vorigen Versuch verlief, derselbe aber nicht auftritt, so ist dies der Beweis dafür, dass die Einwirkung von  $\text{PCl}^3$  auf  $\text{PH}(\text{OH})^2$  nicht nach den Gleichungen sub a), sondern nach den Gleichungen sub b) verläuft, das Monohydroxylchlorid der unterphosphorigen Säure:  $\text{PH}(\text{OH})\text{Cl}$  sich also zunächst in  $\text{PHO} + \text{ClH}$  zersetzt, von dem der erstere Theil Phosphor und phosphorige Säure liefert.

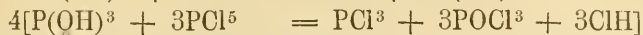
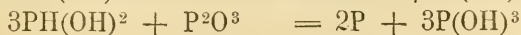
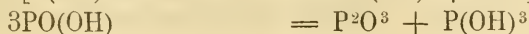
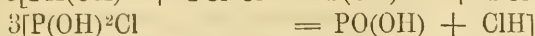
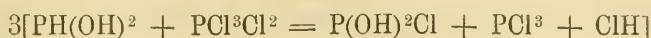
Die Lebhaftigkeit der Einwirkung ist jedenfalls durch die Umsetzung des Zwischengliedes:  $\text{PH}(\text{OH})\text{Cl}$  bedingt.

3) Die Einwirkung von  $\text{PH}(\text{OH})^2$  auf  $\text{PCl}^5$  verläuft (zunächst) so, dass Phosphor abgeschieden, Chlorwasserstoff, Phosphorchlorür und Phosphoroxychlorid erzeugt wird. Man kann für den Hergang die Gleichung:





aufstellen. Das ist aber nicht die einzig mögliche. Eine andere, bei welcher das Verhältniss des Chlorürs zum Oxychloride und Phosphor ein anderes ist, ist die aus folgenden fünf Hergängen sich zusammensetzende:

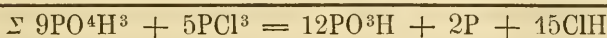


Es ist möglich, dass die Einwirkung erst unter Bildung von phosphoriger Säure verläuft, sich also nur die ersten 4 Gleichungen realisiren und zunächst kein Oxychlorid entsteht.

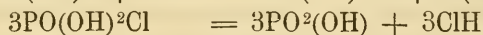
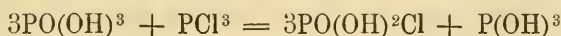
Auch hier, wie bei der phosphorigen Säure, verhält sich also das  $\text{PCl}^5$  wie ein Gemenge von  $\text{PCl}^3$  und  $2\text{Cl}$ . Die letzteren sind es, welche wirksam werden, während das erstere übrig bleibt.

### III. Trihydroxyl-Phosphorsäure.

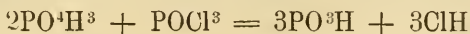
1) Die Einwirkung von  $\text{PO}^4\text{H}^3$  auf  $\text{PCl}^3$  verläuft nach den Gleichungen:



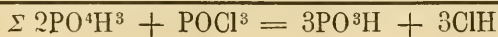
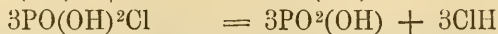
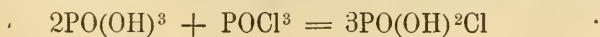
Der erstere dieser Vorgänge lässt sich folgendermaassen leicht einsehen:



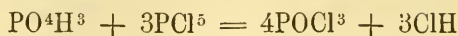
2) Die Einwirkung von  $\text{PO}^4\text{H}^3$  auf  $\text{POCl}^3$  verläuft nach der Gleichung:



welche auf folgende Weise zu Stande kommt:



Die Einwirkung von  $\text{PO}^4\text{H}^3$  auf  $\text{PCl}^5$  findet sofort statt nach folgender Gleichung:



Daraus ergibt sich also, dass die 3 Hydroxyle der Phosphorsäure sofort gegen 3 Chlor ausgewechselt werden, ohne Hydroxylchloride zu erzeugen, welche Metaphosphorsäure liefern würden.

#### IV. Ueber die Constitution der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure.

Von

A. Geuther.

##### I. Phosphorige Säure.

Es ist bekannt, dass man die phosphorige Säure deshalb, weil man keine Salze von der Formel:  $\text{PO}^3\overset{\text{I}}{\text{M}}^3$ , sondern nur Salze von der Formel:  $\text{PO}^3\overset{\text{I}}{\text{HM}}^2$  erhalten hatte, nicht als  $\overset{\text{III}}{\text{P}}(\text{OH})^3$  constituirte betrachten wollte, sondern als  $\overset{\text{V}}{\text{OPH}}(\text{OH})^2$ . Da nun aber die phosphorige Säure aus dem Phosphortrichlorid, welches unbezweifelt trivalenten Phosphor enthält, durch ebenso einfache Umsetzung entsteht, wie alle Säuren aus ihren Chloriden sich bilden, und sie auch wieder auf analoge Weise, wie es bei den anderen Säuren geschehen kann, in dieses Chlorid übergeführt wird <sup>1)</sup>, da ferner, wenn sie auch kein Metallsalz, so doch Aether von der Form:  $\text{PO}^3\overset{\text{I}}{\text{R}}^3$  bildet und diese, auf ganz analoge Weise, wie sie selbst, aus dem Chlorid hervorgehen, und da schliesslich sie mit dem Chlorid auch in der Eigenschaft, Sauerstoff aufzunehmen und wie jenes reducirend zu wirken, gleich den meisten anderen trivalenten Phosphor-Verbindungen, übereinstimmt, so hat man gerechte Zweifel hegen dürfen, dass die Ansicht, welche pentavalenten Phosphor in ihr vermuthet, die richtige sei.

<sup>1)</sup> Vergl. meine Untersuchungen: Jenaische Zeitschr. f. Medic. u. Naturw. Bd. VII, p. 384 (Phosphorige Säure u. Phosphoroxychlorid).

Obwohl nun in neuerer Zeit C. Zimmermann<sup>1)</sup> auch die Möglichkeit der Existenz dreibasischer Metallderivate durch die Darstellung des dreibasischen Natriumphosphits nachgewiesen hat, so ist die Ansicht von der Existenz pentavalenten Phosphors in der phosphorigen Säure doch nicht aufgegeben worden, sondern hat noch neuerlichst einen Vertreter in A. Michaelis<sup>2)</sup> gefunden.

Derselbe glaubt seine Ansicht durch zwei Reactionen „bewiesen“, welche seiner Meinung nach keine andere Erklärung zulassen, als dass die phosphorige Säure die Constitution:  $\text{OPH}(\text{OH})^{\text{V}}$ <sup>2</sup> besitzt. Es sind dies die folgenden:

- 1) die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf phosphenylige Säure, und
- 2) die Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf phosphorige Säure.

Was zunächst die erstere Reaction anlangt, so schliesst Michaelis so:

Weil Phosphorpentachlorid auf phosphenylige Säure einwirkt nach der Gleichung:



und nicht nach der Gleichung:



so muss die phosphorige Säure:  $\text{OPH}(\text{OH})^{\text{V}}$ <sup>2</sup> constituirte sein.

Dieser Schluss ist aber kein nothwendiger, er trifft nur zu unter der Voraussetzung, dass das Phosphorpentachlorid auf Hydroxylverbindungen nur so einwirke, dass es sich in Phosphoroxychlorid verwandelt unter Bildung von Chlorwasserstoff und dem entsprechenden Chlorid jener Verbindungen. Dies ist aber keineswegs immer der Fall<sup>3)</sup>, dasselbe verhält sich bei seiner Wirkung zuweilen auch, wie ein Gemenge von Phosphortrichlorid und Chlor, von welchen das letztere zunächst allein zur Wirkung gelangt, vornehmlich dann, wenn Abkömmlinge des minderwerthigen in solche des höherwerthigen Elementes übergeführt werden.

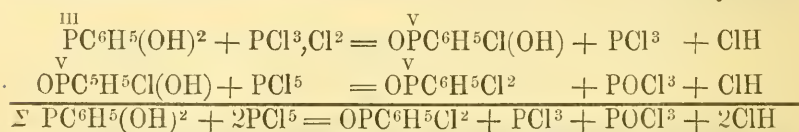
<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 175, p. 1.

<sup>2)</sup> Berichte der deutsch. chem. Gesellsch., Bd. VII, p. 1690 und Bd. VIII, p. 504.

<sup>3)</sup> Vergl. oben p. 107 u. w.

Diese Art der Einwirkung des Phosphorpentachlorids ist es aber, welche Michaelis ausser Acht gelassen hat, obwohl bei der betreffenden Umsetzung sie zunächst zur Geltung kommt, indem aus einem Abkömmling des trivalenten Phosphors (der phenylphosphorigen Säure) ein Abkömmling des pentavalenten Phosphors (das Phenylphosphorsäurechlorid) gebildet wird. Was anders als das Chlor kann diese Oxydation bewirken? Von wo anders als vom  $\text{PCl}^5$  kann das gebildete  $\text{PCl}^3$  herkommen? Es geschieht die Oxydation unter Zerstörung einer Hydroxylgruppe, indem das eine Mgt. Chlor den Wasserstoff wegnimmt und den Sauerstoff selbständig wirksam macht, während das andere Mgt. sich an die Stelle der zerstörten Hydroxylgruppe begibt. Die Wirkung des freien Chlors oder Broms in diesem Sinne haben Menschutkin <sup>1)</sup> und Wichelhaus <sup>2)</sup> bei den Aethoxylverbindungen des trivalenten Phosphors nachgewiesen, die Wirkung des Phosphorpentachlorids und Phosphorpentabromids in diesem Sinne auf die Aethoxylverbindungen ist oben <sup>3)</sup> mitgeteilt und ihre Einwirkung auf die Hydroxyl-Verbindungen gleichfalls dargelegt worden. <sup>4)</sup>

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf phosphenylige Säure findet nun gleichfalls in demselben Sinne nach folgenden Gleichungen statt.



Hierbei tritt als Zwischenglied das Hydroxyl-Chlorid der Phosphenylsäure auf. Ob diese Verbindung auch für sich beständig ist, weiss man bis jetzt noch nicht, es wird sich dies bei der Einwirkung von Phosphenylsäure auf Phosphenylsäurechlorid zu gleichen Mischungsgewichten zeigen. Ist die Verbindung nicht beständig, so wird unter Chlorwasserstoff-Austritt der Körper  $\text{OPC}^6\text{H}^5\text{O}$  entstehen und dieser kann, wenn er selbst nicht beständig sein sollte, mit 1 Mgt. Phosphenylsäure die von Michaelis und Ananoff <sup>5)</sup> bei der Einwirkung von Chlor auf phosphenylige Säure beobachtete Pyrophosphenylsäure bilden.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 139, p. 339.

<sup>2)</sup> Ebendas., Suppl. Bd. 6, p. 267, 269 u. 270.

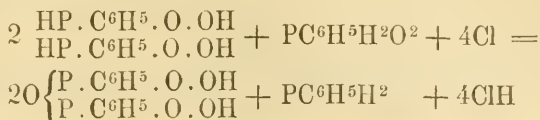
<sup>3)</sup> Vergl. p. 107 u. w.

<sup>4)</sup> Vergl. p. 112 u. 115.

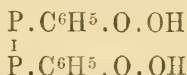
<sup>5)</sup> Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft, Bd. VII, p. 1692.



Diese Einwirkung des Chlors auf phosphenylige Säure, bei welcher ausserdem noch Phenylphosphin und Chlorwasserstoff auftreten, interpretiren Michaelis und Ananoff durch die Constitutions-Gleichung:

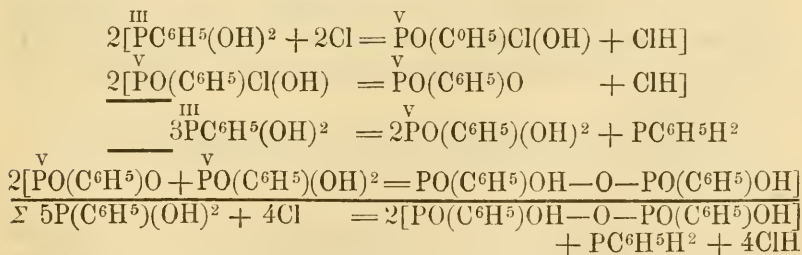


Dabei ist nur auffallend, dass der durch Chlor weggenommene Wasserstoff nicht auch durch Chlor substituirt wird, oder wenn das nicht geschieht, doch ein Körper:



in welchem Phosphor und Phosphor unter sich verknüpft ist, gebildet wird, sondern dass der Wasserstoff ohne alle Ursache durch Sauerstoff von einem neuen Mischungsgewicht phosphenylige Säure ersetzt wird. Bei dieser Reaction, welche so lebhaft verlief, dass „das Phenylphosphin zum grössten Theil durch das überschüssige Chlor unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle zerstört wurde“, sind jedenfalls zwei verschiedene Einwirkungen zu unterscheiden, die eine, welche durch das Chlor, und die andere, welche durch die Wärme bedingt ist. Die letztere wird die phosphenylige Säure in Phosphenylsäure und Phenylphosphin umsetzen, während das Chlor das Hydroxylchlorid der Phosphenylsäure bildet, welches unter Austritt von Chlorwasserstoff zu  $\text{PO}^2\text{C}^6\text{H}^5$  wird, das sich mit der daneben entstandenen Phosphenylsäure zu Pyrosäure vereinigt, gerade so, wie die Metaphorsäure mit der gewöhnlichen Phosphorsäure Pyrosäure erzeugt.<sup>1)</sup>

Die Gleichungen, nach welchen dies geschieht, sind die folgenden:

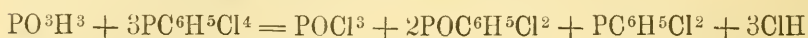


<sup>1)</sup> Vergl. Jenaische Zeitschrift f. Medic. u. Naturw., Bd. VII, p. 381.

Aus dem Gesagten folgt also, dass die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf phosphenylige Säure nicht die geringste Beweiskraft für die Annahme hat, die Formel der phosphorigen Säure sei  $\text{OPH}(\text{OH})^2$ .

Was nun sodann die zweite Reaction anlangt, so ist der Schluss von Michaelis der folgende:

Weil Phosphenyltetrachlorid sich mit phosphoriger Säure quantitativ genau nach der Gleichung:

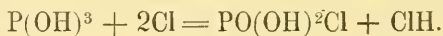


umsetzt und nicht nach der Gleichung:

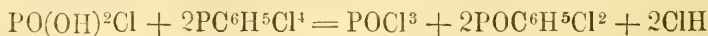


weil also hierbei Phosphoroxychlorid und kein Phosphortrichlorid gebildet wird, so ist „definitiv“ entschieden, „dass die phosphorige Säure  $\text{OPH}(\text{OH})^2$  constituiert ist.“

Es ist nicht schwer, die richtige Erklärung auch für diese Reaction nach Analogie der vorigen zu geben, denn das Phosphenyltetrachlorid verhält sich nach Michaelis<sup>1)</sup> „mit Ausnahme seiner Schmelzbarkeit ganz analog dem Phosphorsuperchlorid“, es zerfällt beim Sublimiren „theilweise“ in Chlor und Phosphenylchlorid und wirkt „auf Hydroxylverbindungen ganz wie Phosphorpentachlorid“. Dieses Phosphenyltetrachlorid wird sich also auch bei seiner Einwirkung auf phosphorige Säure ganz analog dem Phosphorpentachlorid verhalten, d. h. es wird wie dieses<sup>2)</sup> zunächst 2 Mgte. Chlor abgeben und in Phosphenylchlorid übergehen, während diese beiden Mgte. Chlor auf die phosphorige Säure einwirken. Dies geschieht zunächst nach der Gleichung:



Es ist nun einerlei, ob man sich denkt, das so entstandene Phosphorsäurechlorid werde, wie es am wahrscheinlichsten ist, sofort durch 2 Mgte Phosphenyltetrachlorid weiter umgesetzt nach der Gleichung:



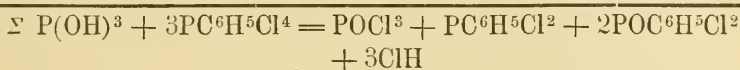
<sup>1)</sup> Bericht der deutschen chem. Gesellschaft, Bd. VI, p. 817 u. Bd. VIII, p. 1306.

<sup>2)</sup> Vergl. oben p. 112.

oder aber es bilde erst unter Verlust von Chlorwasserstoff Metaphosphorsäure und diese setze sich mit Phosphenyltetrachlorid (analog wie mit  $\text{PCl}_5$ ) um nach der Gleichung:



immerhin ist das Resultat dasselbe, nämlich das, welches durch die Summe der beiden folgenden Gleichungen ausgedrückt wird:



Also auch diese zweite Reaction, die Einwirkung des Phosphenyltetrachlorids auf phosphorige Säure, enthält nicht die geringste Beweiskraft dafür, dass die Formel der phosphorigen Säure:  $\overset{\vee}{\text{OPH}}(\text{OH})^2$  sei.

Wenn nun dem Mitgetheilten zu Folge die beiden Hauptbeweise von Michaelis für die Constitution der phosphorigen Säure hinfällig geworden sind und durch die vorhergehenden Untersuchungen die Formel:  $\text{P}(\text{OH})^3$  neue feste Stützen erhalten hat, fragt es sich noch, wie steht es mit den anderweitig vorgebrachten Gründen. Darauf, dass, wie Michaelis anzunehmen sich genöthigt sieht, die aus  $\text{PCl}^3$  hervorgehende Aethoxylverbindung:  $\text{P}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$  nicht der Aether der phosphorigen, sondern einer mit ihr metameren Säure sei, obwohl derselbe, wie längst bekannt, durch Wasser ganz leicht in phosphorige Säure und Alkohol zerfällt<sup>1)</sup> und keine Aethylphosphinsäure liefert, gehe ich nicht weiter ein, weil ich nicht glauben kann, dass diese Meinung überhaupt ernsthaft gemeint sei, dagegen muss ich einer Angabe von Michaelis über die Zersetzung des Phosphortrichlorids durch Wasser gedenken, welche derselbe zur Begründung seiner Annahme von der Existenz zweier phosphoriger Säuren zu verwerthen sucht.

Es hat vor längerer Zeit Kraut angegeben, dass, wenn man frisch destillirtes und von überschüssigem Phosphor freies Chlorür

---

<sup>1)</sup> Deshalb bleibt phosphorige Säure mit absolutem Alkohol, in welchen vorher trockenes Salzsäuregas geleitet ist, bei gelinder Wärme auch lange Zeit behandelt, ganz unverändert und aetherificirt sich nicht im Mindesten.

in siedendes Wasser tropfen lässt, jeder Tropfen ausser lebhaftem Zischen eine Feuererscheinung, sowie eine „dicke Abscheidung“ von amorphem Phosphor hervorbringe. Ich habe den Versuch wiederholt und gezeigt<sup>1)</sup>, dass diese Feuererscheinung nur dann eintritt, wenn Sauerstoff gegenwärtig ist, dass eine Phosphorabscheidung bei Anwendung von reinem  $\text{PCl}^3$  aber dabei überhaupt nicht statt hat. Michaelis<sup>2)</sup> bestätigt dies, er gibt aber zugleich an, dass, wenn man Wasser von gewöhnlicher Zimmertemperatur anwendet, durch die bei der Zersetzung steigende Temperatur „die Flüssigkeit sich trübt und eine Abscheidung von allerdings wenig Phosphor beginnt“. Tropft man dagegen allmählich  $\text{PCl}^3$  in durch Eis gekühltes Wasser, so „bleibt die Flüssigkeit völlig klar, trübt sich aber beim Erwärmen unter Abscheidung von (wenig) Phosphor“. Er sagt dann weiter: „Diese, wie mir scheint, nicht uninteressante Beobachtung weist darauf hin, dass sich bei niedriger Temperatur aus Phosphorchlorür und Wasser eine Säure  $\text{P}(\text{OH})^3$  bildet, welche bei höherer Temperatur zum grössten Theil in die isomere  $\text{OPH}(\text{OH})^2$ , zum kleinsten Theil in freien Phosphor und Phosphorsäure übergeht, dass dagegen bei  $100^\circ$  nur  $\text{OPH}(\text{OH})^2$  gebildet wird“.

Was zunächst den Uebergang der Säure  $\text{P}(\text{OH})^3$  in die Säure  $\text{OPH}(\text{OH})^2$  anlangt, so könnte derselbe doch nur in Folge einer inneren Umlagerung, nicht aber in Folge einer Zersetzung geschehen. Tritt eine solche nebenbei auch ein, so hängt sie nicht unmittelbar mit der Umlagerung zusammen, sondern hat ihren besonderen Grund. Da eine Zersetzung aber auch ohne Umlagerung stattfinden kann, so ist es schwer erfindlich, wie eine Zersetzung an sich auf das gleichzeitige Vorgehen einer sich sonst nicht bemerklich machenden Umlagerung hinweisen soll. Was sodann aber die Zersetzung unter Abscheidung von wenig Phosphor anlangt, so gibt Michaelis leider nicht an, ob der abgeschiedene Phosphor gewöhnlicher oder rother gewesen sei. Man darf das Letztere vermuthen, da Michaelis an die Angabe von Kraut anknüpft, welcher von „amorphen“ Phosphor in diesem Falle redet, eine Abscheidung von gewöhnlichem Phosphor aber ja von im angewandten Chlorür einfach gelöstem herrühren würde.<sup>3)</sup> Ich habe mich veranlasst gefühlt, die Versuche von

<sup>1)</sup> Jenaische Zeitschrift f. Medic. u. Naturw., Bd. VII, p. 122.

<sup>2)</sup> Berichte der deutschen chem. Gesellsch., Bd. VIII, p. 506.

<sup>3)</sup> Dasselbe löst bei gewöhnlicher Zimmertemperatur 1,8 Proc. Phosphor.



Michaelis zu wiederholen, und habe mich von Neuem überzeugt, dass reines Phosphortrichlorid weder beim Zersetzen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, noch nach dem Zersetzen mit Wasser von Null Grad, weder für sich noch beim nachherigen Erwärmen nicht die geringste Menge irgend einer Substanz abscheidet, dass aber unreines, nämlich arsenchlorür-haltiges Phosphortrichlorid das von Michaelis angegebene Verhalten zeigt, der ausgeschiedene Körper ist aber kein Phosphor, sondern Arsenik. Dasselbe sieht dann je nach der Menge heller oder dunkler, aber stets braun aus, während der abgeschiedene amorphe Phosphor in geringer Menge gelb, in grösserer orange-roth, niemals aber „braun“ erscheint. Da nun im käuflichen Phosphor nicht unbeträchtliche Mengen von Arsen enthalten sind <sup>1)</sup>, so ist dasselbe natürlich auch im daraus dargestellten Phosphortrichlorid als Arsenchlorid enthalten und es bedarf 6—8 maliger vorsichtiger Rectificationen aus dem Wasserbade, um reines arsenfreies Phosphortrichlorid zu erhalten. Das dabei zuerst übergehende zeigt bei der Zersetzung mit Wasser nur sehr geringe bräunliche Trübung, das später folgende mehr und das im Rectificationsgefäss verbleibende sehr viel mehr, anfänglich so viel, dass bei der Zersetzung eine „dicke Abscheidung“ von dunkelbraunem Arsen erfolgt. Dies geschieht durch die phosphorige Säure, welche in concentrirter Lösung mit arseniger Säure erwärmt diese letztere zu Arsen reducirt. Da die Reductionsfähigkeit der phosphorigen Säure aber mit der Verdünnung rasch abnimmt, so wird gewöhnlich nur ein Theil des vorhandenen Arsens ausgeschieden. Die von Michaelis beobachtete Abscheidung von „wenig Phosphor“ wird sich darnach wohl bei näherer Prüfung als eine Reduction von „wenig Arsenik“ herausstellen.

Von grösserer Bedeutung als alle anderen Einwände gegen die Formel:  $P(OH)^3$  ist immer der angesehen worden, dass von den drei in ihr vorhandenen Hydroxylwasserstoffen nur zwei gegen Metalle leicht angetauscht werden können, nicht aber auch der dritte. Wenn auch in neuerer Zeit von Zimmermann <sup>2)</sup> gezeigt worden ist, dass das Natriumhydroxyd im Ueberschuss zur phosphorigen Säure gefügt ein in Alkohol unlösliches Salz zu bilden vermag, in welchem auf 1 Mgt. Phosphor 3 Mgte. Natrium kommen,

<sup>1)</sup> Dasselbe kann z. B. dann auch bei der Darstellung von Phosphorwasserstoff mittelst Natronlauge leicht beobachtet werden, wobei es, nachdem der Phosphor gelöst ist, als braunschwarzes Pulver übrig bleibt.

<sup>2)</sup> a. a. O.

und dadurch also die Meinung von der Nichtexistenz dreibasischer Salze der phosphorigen Säure widerlegt ist, so bleibt immerhin die Thatsache zu erklären, warum der Bildung solcher Metall-derivate bei ihr so grosse Schwierigkeiten entgegenstehen.

So lange man freilich überhaupt den Grund nicht kennt, warum Metalle den Hydroxylwasserstoff in den Säuren so leicht ersetzen, so lange wird man Bestimmtes auch für den speciellen Fall nicht angeben können, man wird vielmehr das Verhalten analoger Verbindungen zu Rathe ziehen müssen, um durch diese ein gewisses Verständniss zu erlangen.

Mit der phosphorigen Säure sind, wenn sie trivalenten Phosphor enthält, vergleichbar, 1) die Borsäure und, soweit nicht die Valenz des Phosphors, sondern nur die dreibasische Natur der Säure in Frage kommt, auch 2) die dreibasische Phosphorsäure.

Um mit dem Verhalten der Phosphorsäure bei der Salzbildung zunächst zu beginnen, so ist ja bekannt, dass sie ihre 3 Mgte Hydroxylwasserstoff gegen Metalle auszuwechseln vermag, es ist aber auch bekannt, dass das eine Mgt. des eingetretenen Metalls leichter als die übrigen wieder gegen Wasserstoff umgetauscht werden kann. Es zeigt dies z. B. das Verhalten ihrer neutralen Alkalisalze ( $\text{PO}^4\text{Na}^3$ ) zur Kohlensäure, welche letztere diese bei Gegenwart von Wasser in einfach saure Salze ( $\text{PO}^4\text{HNa}^2$ ) verwandelt. Diese Thatsache zeigt, dass die Kräfte, durch welche das dritte Mgt. Metall in der Verbindung festgehalten wird, von geringerer Stärke sein müssen, als diejenigen es sind, welche bei den beiden andern Mgt. wirken, oder dass, mit andern Worten, der Widerstand, den das dritte Mgt. eintretenden Metalls zu überwinden hat, ein grösserer sein muss, als der ist, welchen die vorher eingetretenen Mgte. Metall zu überwinden hatten.

Ein ähnliches Verhalten zeigt die Borsäure. Von den Salzen der Perhydroxyl-Borsäure ist nur das Magnesiumsalz und das Salz des Aluminiummonhydroxyds:  $\text{BO}^3(\text{AlO})^3$ , bekannt. Mit den starken Basen bildet sie höchstens Salze der Monhydroxylsäure, welche durch Kohlensäure sogleich unter Entziehung von Basis in die säurereicheren Pyroborate ( $\text{B}^4\text{O}^7\text{M}^2$ ) übergeführt werden. Hier verwandelt also die Kohlensäure unter Wegnahme von Basis die neutralen Salze der einbasischen Borsäure sogar in säurereichere Borate, die Pyroborate oder Biborate. Man muss also wohl annehmen, dass es die Wirkung des Wassers ist, welche die stark basischen Metalloxyde verhindert, neutrale Salze der

dreibasischen Säure zu bilden, resp. dass die Zersetzung dieser in Salze der Monhydroxylsäure und Metallhydroxyd durch dieses geschieht.

Wenngleich nun die Borsäure in anderer Hinsicht ein von dem der phosphorigen Säure abweichendes Verhalten zeigt, insofern nämlich, als die letztere nicht wie die erstere unter Austritt von Wasser in eine Monhydroxylsäure überzugehen vermag, so hat diese Verschiedenheit des Verhaltens doch keinen Einfluss auf das angeführte Verhalten.

Da nun die neutralen Aethylverbindungen der dreibasischen Borsäure, Phosphorsäure und phosphorigen Säure gleichwohl existiren, so muss es in der Natur der Metalle begründet sein, dass entsprechende Verbindungen von ihnen nur schwierig oder gar nicht darzustellen sind. Man wird also in Rücksicht auf das Verhalten der Borsäure, der Phosphorsäure und ähnlicher wohl allgemein sagen können: Die Neigung mehrbasischer Säuren, ihren Hydroxylwasserstoff gegen Metalle auszuwechseln, nimmt in dem Maasse ab, wie sich die Anzahl der Hydroxyl-Gruppen durch ihren Uebergang in Metalloxyd-Gruppen vermindert.

Dazu kommt weiter, dass die phosphorige Säure, wenn ihr die Formel:  $P(OH)_3$  zukommt, eine Perhydroxylsäure ist und dass die Perhydroxylsäuren im Allgemeinen keine Neigung haben, neutrale Salze zu bilden, d. h. ihren sämtlichen Hydroxylwasserstoff gegen Metalle auszuwechseln. Es gibt nur sehr wenig unbestrittene Fälle dieser Art, wie z. B. ein solcher die Existenz des neutralen Berylliumsalzes der Perhydroxyl-Schwefelsäure ist, fast immer geht bei der Einwirkung von Basen auf eine Perhydroxylsäure diese erst unter Wasseraustritt in eine hydroxylärmere über. Da die phosphorige Säure eine derartige Umsetzung aber nicht verträgt, ohne sogleich weiter verändert zu werden, sie also überhaupt nur als Perhydroxylsäure besteht, so wird bei ihr die Ersetzung des letzten Mgs. Hydroxylwasserstoffs durch Metalle so gut wie bei andern Perhydroxylsäuren Schwierigkeiten haben können, resp. diese Ersetzung nicht einzutreten brauchen. Es ist also nicht richtig, wenn man in dem erwähnten Verhalten der phosphorigen Säure, nicht sämtlichen Hydroxylwasserstoff gegen Metalle auszuwechseln, etwas ganz Besonderes und von dem Verhalten anderer Säuren Abweichendes finden will. Das Besondere und Abweichende bei ihr liegt vielmehr darin, dass sie nicht im Stande ist, in die Monhydroxylsäure  $PO(OH)$  überzu-

gehen, sondern an ihrer Stelle die Zersetzungsproducte derselben Phosphorwasserstoff und gewöhnliche Phosphorsäure liefert, wie dies oben p. 115 u. s. w. ersichtlich ist.

Durch diese Betrachtungen glauben wir die Bedeutung des Verhaltens der phosphorigen Säure bei ihrer Salzbildung für ihre Constitution jedenfalls auf das richtige Maass zurückgeführt und die Unmöglichkeit dargethan zu haben, aus diesem Verhalten einen berechtigten Schluss auf die Pentavalenz des Phosphors in ihr machen zu können.

## II. Unterphosphorige Säure.

Die unterphosphorige Säure zeigt, wenn ihr die Formel:  $\text{PH}(\text{OH})^2$  beigelegt wird, bekanntlich ein der phosphorigen Säure ähnliches Verhalten, insofern, als nur ein Hydroxylwasserstoff in ihr gegen Metalle ausgewechselt werden kann.

Dieses Verhalten würde sich in ähnlicher Weise, wie es bei der phosphorigen Säure geschehen ist, begreifen lassen, indess hier lassen sich noch andere vergleichende Betrachtungen, welche dasselbe erläutern, anstellen.

Enthalten nämlich die unterphosphorige Säure und die phosphorige Säure trivalenten Phosphor, so lassen sie sich als Oxydations-Abkömmlinge des Phosphorwasserstoffs auffassen und zwar als diejenige Art, welche ohne Aenderung der Valenz des Phosphors möglich ist, im Gegensatz zu der Art, in welcher der Phosphor pentavalent geworden ist.



unbekannt

unterphosph. S.

phosphorige S.

Die entsprechende Oxydationsreihe für das Ammonium ist die folgende:



Hydroxylamin

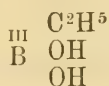
unbekannt

Trihydroxyl-Salpetrige S.

Bei einem Borwasserstoff:  $\text{BH}^3$  würde natürlich auch diese Reihe existiren, ja, sie würde, da das Bor nicht pentavalent ist, die einzige mögliche sein. Ein directes Glied davon ist hier indess



nicht bekannt, wohl aber das Derivat eines solchen, nämlich das Product, welches an Stelle des Wasserstoffs in der Dihydroxyl-Verbindung Aethyl enthält. Es ist das der aus dem sogenannten Triäthylborinoxyd:  $\text{BC}^2\text{H}^5(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$  durch Wasser entstehende feste, krystallinische, flüchtige Körper von der Formel:



Diese Verbindung gehört zum Typus der unterphosphorigen Säure, wenn die letztere trivalenten Phosphor enthält. Frankland<sup>1)</sup> sagt von ihr, dass sie einen sehr intensiv süssen Geschmack besitzt und Lackmuspapier röthet, aber in anderen Beziehungen ihre sauren Eigenschaften sehr zurücktreten lässt, indem es nicht gelang, sie mit Basen zu bestimmten salzartigen Verbindungen zu vereinigen.

Aus diesem Verhalten geht jedenfalls so viel hervor, dass diese Verbindung sehr geringe Neigung hat, überhaupt Hydroxylwasserstoff gegen Metalle auszuwechseln, jedenfalls viel geringere als die unterphosphorige Säure, welche wohl charakterisirte Salze bildet. Nimmt man nun auch an, dass die dieser Borverbindung entsprechende Wasserstoffverbindung von etwas mehr saurer Natur sein werde, so wird man doch nicht erwarten können, dass in ihr beide Hydroxylwasserstoffe gegen Metalle ausgewechselt werden könnten, sondern höchstens nur das eine. Da es nun aber nicht angeht, in ihr pentavalentes Bor anzunehmen, und da das Verhalten derselben gegen Basen ein der phosphorigen Säure analoges sein wird, so folgt daraus, dass auch in der letzteren trivalenten Phosphor enthalten sein kann.

Auch darnach ergibt sich also, dass man, unter Berücksichtigung analoger Thatsachen, aus der Unmöglichkeit, allen Hydroxylwasserstoff in der unterphosphorigen Säure durch Metalle zu ersetzen, keinen berechtigten Schluss auf die Pentavalenz des Phosphors in ihr machen kann.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 124, p. 142.

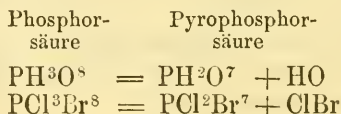
## V. Ueber die Constitution der Phosphorbromchloride und über „Moleculverbindungen“ im Allgemeinen.

Von

A. Geuther.

Prinvault<sup>1)</sup> und Michaelis<sup>2)</sup> haben die durch Einwirkung von Brom auf Phosphortrichlorid entstehenden Körper näher untersucht. Beide erhielten die Verbindungen:  $\text{PCl}^3\text{Br}^8$  und  $\text{PCl}^3\text{Br}^4$ ; Michaelis stellte ferner noch dar die von der Formel:  $\text{PCl}^3\text{Br}^2$  und Prinvault die von den Formeln:  $\text{PCl}^2\text{Br}^7$  und  $\text{PCl}^4\text{Br}$ . Ueber die Constitution derjenigen von ihnen, welche nur 5 Mgte. Chlor und Brom zusammen enthalten, kann kein Zweifel bestehen, wohl aber sind verschiedene Ansichten möglich über diejenigen, in welchen mehr als 5 Mgte. von halogenen Körpern enthalten sind.

Prinvault hat eine bestimmte Ansicht über diese nicht aufgestellt, er sagt nur, dass man die Formeln der Verbindungen:  $\text{PCl}^3\text{Br}^8$  und  $\text{PCl}^2\text{Br}^7$  auch „schreiben kann“:  $\text{PBr}^5, 3\text{BrCl}$  und  $\text{PBr}^5, 2\text{BrCl}$ . Er kommt zu dem Schluss, dass „die Bildung der Chlorobromüre  $\text{PCl}^3\text{Br}^8$  und  $\text{PCl}^3\text{Br}^4$  durch die Einwirkung von Brom auf Phosphorchlorür im Widerspruch stehe mit den Ideen über die Atomigkeit, welche von gewissen Chemikern vertreten werden, denn nach ihnen sei der unter diesen Umständen mögliche Körper:  $\text{PCl}^3\text{Br}^2$ .“ Am Ende stellt er dann noch folgende Analogieen auf, die er nur im formalen (nicht chemischen) Sinne genommen haben will:



Unterphosphor-  
Säure

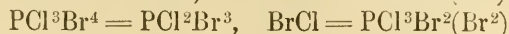
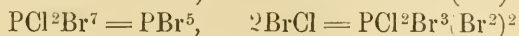


<sup>1)</sup> Compt. rend., T. LXXIV, p. 868.

<sup>2)</sup> Berichte d. chem. Gesellsch., V, p. 9 u. 44.

Michaelis dagegen hat eine bestimmte Ansicht über diese Verbindungen, er betrachtet sie als „moleculare Verbindungen“ („Additionsproducte“, „moleculare Additionen“) von Chlorobromiden des pentavalenten Phosphors mit Brom.

Michaelis.

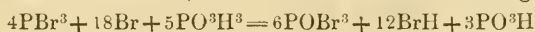


Zur Begründung dieser Ansicht führt Michaelis Folgendes an, er sagt: „Wenn dem Körper die Formel:  $\text{PBr}^5$ ,  $3\text{ClBr}$  zukäme, so müste aus demselben durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid offenbar Phosphoroxybromid und Chlorbrom entstehen, war derselbe aber ein Additionsproduct von Brom und  $\text{PCl}^3\text{Br}^2$ , so musste aus demselben Phosphoroxychlorid und freies Brom hervorgehen. — Trockne schweflige Säure wirkt auf  $\text{PCl}^3\text{Br}^8$  in der Kälte nur sehr langsam und ohne jede Erwärmung ein, beim gelinden Erhitzen im Wasserbad erfolgte die Umsetzung jedoch ziemlich rasch. Bei der fractionirten Destillation der erhaltenen Flüssigkeit erhielt ich nur freies Brom, Phosphoroxychlorid und Bromschwefel, doch nicht eine Spur von Phosphoroxybromid. Danach ist es also sicher, dass die Verbindung  $\text{PCl}^3\text{Br}^8$  nicht die Constitution  $\text{PBr}^5$ ,  $3\text{ClBr}$  besitzt, sondern als ein Additionsproduct von  $\text{PCl}^3\text{Br}^2$  und Br, als  $\text{PCl}^3\text{Br}^2(\text{Br}^2)^3$  betrachtet werden muss.“

Diese Beweissführung von Michaelis trifft nur unter einer Voraussetzung zu, nämlich unter der, dass die nach der andern Ansicht entstehenden Körper:  $\text{POBr}^3$  und  $\text{BrCl}$  eine Einwirkung unter sich nicht ausüben, und sich nicht zu  $\text{POCl}^3$  und Br umsetzen. Um dies zu erfahren, habe ich die folgenden Versuche angestellt.

18 Gr. Phosphoroxybromid <sup>1)</sup> (1 Mgt.) wurden mit 20 Gr.

<sup>1)</sup> Das zu diesen Versuchen verwandte  $\text{POBr}^3$  wurde aus  $\text{PBr}^3$ ,  $\text{PO}^3\text{H}^3$  und Br in der Weise erhalten, dass zu der nach der Gleichung:

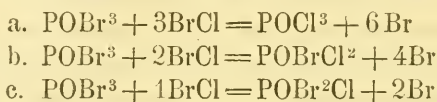


angewandten krystallisirten phosphorigen Säure das Phosphorbromür gegossen und dann langsam das Brom zutropfen gelassen wurde.

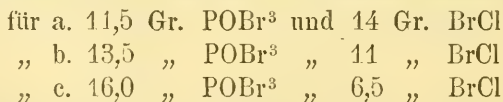
Will man  $\text{POBr}^3$  aus Phosphorchlorür, phosphoriger Säure und Brom bereiten, so wendet man am besten folgende Mengen an: 90 Gr.  $\text{PCl}^3$ , 15 Gr.  $\text{OH}^2$  und 97 Gr. Brom. Das letztere wird zu der in der Kälte hergestellten Mischung der beiden ersteren langsam tropfen gelassen. Auf diese Weise wurden bei der Destillation erhalten: 1 Gr. bis  $120^\circ$  Siedendes; 3 Gr. bis  $150^\circ$  Siedendes und 40 Gr. von  $170$ — $195^\circ$  Destillirendes.

Bromchlorid <sup>1)</sup> (nicht ganz 3 Mgte = 22 Gr.) in ein Rohr eingeschlossen. In der Kälte löste sich das erstere in letzterem allmählig aber vollständig auf. Dies geschah unter Wärmeentwicklung, so dass ein beständiges Sieden des Bromchlorids an der Berührungsstelle stattfand, weshalb das Rohr wiederholt in Eiswasser getaucht wurde. Das Rohr wurde darauf in die Sonne gestellt, wobei wieder geringe Erwärmung bemerkbar war, und darauf nach Verlauf von 2 Tagen in der Flamme geöffnet. Da noch kräftig Bromchlorid entströmte, wurde es wieder abgekühlt, zugeschmolzen und während 6 Stunden auf 50° erhitzt. In die Flamme gebracht, zeigte sich noch schwacher Druck. Es wurde nun noch 1 Stunden auf 90° erwärmt. Der flüssige Inhalt des Rohrs hatte allmählig eine viel dunklere Farbe angenommen. Druck war jetzt nicht mehr vorhanden. Der erkaltete Inhalt wurde ausgegossen und destillirt. Zuerst ging eine beträchtliche Menge bei 50° über, als das letzte destillirte zeigte das Thermometer 140°. Nach der Rectification und Entfernung des im Höhersiedenden vorhandenen Broms mittelst Zink wurden erhalten von 110° — 124° Uebergegangenes: 6 Gr. und von 124° — 137° Uebergegangenes 4 Gr. Das erstere war der Hauptsache nach POCl<sup>3</sup>, das letztere POBrCl<sup>2</sup>.

Nach diesem vorläufigen Resultaten war zu vermuthen, dass sich folgende Umsetzungen realisiren lassen würden:



Es wurden demgemäss in Röhren eingeschlossen



Die Röhren wurden zunächst 3 Stunden lang auf 50° und darauf 3 Stunden lang auf 90° erhitzt. Da im Rohr a. allein noch Druck vorhanden war, so wurde es, ohne geöffnet zu werden, noch 5 Stunden auf 100° erhitzt. Es war nun auch hier kein Druck mehr vorhanden.

---

<sup>1)</sup> Erhalten durch Zuleiten von trockenem Chlor zu stark abgekühltem Brom, bis die sich berechnende Menge davon aufgenommen war.



Der Inhalt des Rohres a. gab beim Destilliren viel Brom, das Höhersiedende ging bei  $110^{\circ}$  fast, bis  $120^{\circ}$  ganz vollständig über. Der im Gefäss zurückgebliebene Tropfen erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Die nochmalige Rectification des bis  $120^{\circ}$  Destillirten, nachdem es mit Hülfe von Zink vom beigemengten Brom befreit war, zeigte, dass es reines Phosphoroxychlorid war, denn es destillirte bei  $110^{\circ}$  und gab nach dem Zersetzen mit Wasser auf Zusatz von Chlorwasser kaum eine Färbung.

Der Inhalt des Rohres b. lieferte Brom, etwas Phosphoroxychlorid und verhältnissmässig viel höher siedende Flüssigkeit (7 Grm.), welche, als das Thermometer  $140^{\circ}$  zeigte, überdestillirt war. Nach Befreiung vom noch vorhandenem Brom mittelst Zink ging die Hauptmenge davon zwischen  $130$  und  $140^{\circ}$  über. Nach der Zersetzung mit Wasser konnte mittelst Chlor viel Brom nachgewiesen werden.

Der Inhalt des Rohres c. ergab beim Destilliren Brom, fast gar kein Phosphoroxychlorid, etwa 3 Gr. Phosphoroxybromid, eine grössere Menge zwischen  $130$  und  $140^{\circ}$  Destillirendes ( $\text{POBrCl}^2$ ) und vielleicht ein zwischen  $150^{\circ}$  und  $160^{\circ}$  destillirendes Product. Man könnte das letztere einmal als die bis jetzt noch nicht dargestellte Verbindung  $\text{POBr}^2\text{Cl}$  ansehen und annehmen, dass sie ursprünglich entstanden sei, sich aber in der Hitze dem  $\text{POBrCl}^2$  analog nur noch leichter theilweise in  $\text{POCl}^3$  und  $\text{POBr}^3$  oder zunächst in  $\text{POBrCl}^2$  und  $\text{POBr}^3$  umgesetzt habe, oder aber sodann diese Umsetzung als völlig vollendet denken und sie als ein Gemenge von  $\text{POBrCl}^2$  und  $\text{POBr}^3$  betrachten, das nur schwierig zu trennen sei.

Diese Versuche zeigen also bestimmt, dass in mässiger Wärme Phosphoroxybromid und Bromchlorid sich unter Bildung von freiem Brom gegenseitig umsetzen. Man wird also bei Reactionen, bei welchen Phosphoroxybromid und Bromchlorid gleichzeitig auftreten sollten, an Stelle derselben ihre Umsetzungsproducte erhalten und wenn dabei auf 1 Mgt. Phosphoroxybromid 3 Mgte. Bromchlorid kommen, statt beider Phosphoroxychlorid und freies Brom haben.

Daraus ergibt sich nun aber schliesslich, dass der von Michaelis oben angeführte Versuch keine Beweiskraft für die Formel:  $\text{PCl}^3\text{Br}^2(\text{Br}^2)^3$  hat.

Um zu einem Verständniss dieser Verbindungen zu gelangen, ist es nöthig, erst zu untersuchen, was wir uns unter „molecularer Verbindung“ oder „Moleculverbindung“ zu denken haben, und

sodann, wie es mit den Valenzverhältnissen der halogenen Elemente eigentlich steht. Beides soll im Folgenden geschehen.

Alle chemischen Verbindungen enthalten ihre Bestandtheile in bestimmten und nicht beliebigen Gewichtsverhältnissen; darüber besteht kein Zweifel. Wenn dem aber so ist, und wenn, was ebenso unbestritten gilt, diese Eigenschaft zu den wesentlichen Merkmalen jeder chemischen Verbindung gehört, so müssen auch alle die Körper, deren Entstehung an bestimmte Gewichtsverhältnisse nothwendig geknüpft ist, d. h. alle die, welche nach einfachen chemischen Mischungsgewichtsverhältnissen zusammengesetzt sind, als „chemische Verbindungen“ bezeichnet werden. Man kann also in der Chemie von „Molecular-“ oder „Molecul-Verbindungen“ im Gegensatz zu „chemischen Verbindungen“ gar nicht reden.

Würde man nun durch irgend welche Gründe veranlasst, die chemischen Verbindungen in 2 Gruppen zu trennen und die eine Art etwa als chemische Verbindungen im engeren Sinne oder „Atomverbindungen“ von der andern Art, den chemischen Verbindungen im weiteren Sinne oder „Moleculverbindungen“ zu unterscheiden, so müsste man diese letzteren doch immerhin als „chemische Moleculverbindungen“ bezeichnen. Denn der Name „Molecul“ wird ebensowohl im physikalischen, als im chemischen Sinne gebraucht. In letzterem Sinne bedeutet „Molecul“ das kleinste Theilchen einer „chemischen Verbindung“, d. h. es ist ein durch chemische Kräfte entstandenes und durch sie bestehendes Zusammengesetztes, im ersteren Sinne bedeutet „Molecul“ das kleinste Theilchen eines physikalischen Körpers, d. h. es ist ein durch die Aeusserung physikalischen Kräfte charakterisirtes Einfaches. So lange man aber Chemie und Physik unterscheidet, muss man auch diese beiden Begriffe von „Molecul“ wohl auseinander halten und sie nicht bei chemischen oder physikalischen Betrachtungen vermengen, denn beide haben als solche gar keine Beziehung untereinander, obwohl sie dasselbe Ding betreffen.

Eine Vereinigung von Moleculen gleicher oder verschiedener Art durch physikalische Kräfte, wie die Cohäsionskräfte, kann nur zu „physikalischen Moleculverbindungen“ oder Körpermassen führen; sie kann in jedem beliebigen Verhältniss geschehen. Eine Vereinigung von Moleculen gleicher oder verschiedener Art durch chemische Kräfte aber erzeugt die „chemischen Molecul-

verbindungen“, sie findet nur im einfachen Verhältniss der Mischungsgewichte statt.

Obwohl aus einer Vereinigung von Moleculen hervorgegangen und ein chemisches Gebäude bildend, sind die chemischen Moleculverbindungen doch „Einfache“ im physikalischen Sinne, sind sie nur physikalische Bausteine. Denn, wären sie es nicht, so müsste ihr Zusammenhalt durch die Wirkung physikalischer Kräfte wie der Cohäsionskräfte bedingt sein, also durch Kräfte, welche ohne alle Beziehung zu den chemischen Mischungsgewichtsverhältnissen stehen, nach welchen die Vereinigung doch aber stattgefunden hat.

Wenn es aber chemische Kräfte sein müssen, so fragt es sich, ob es dieselben sein werden, welche zwischen den einzelnen Mischungsgewichten einer einfachen chemischen Verbindung, zwischen den Atomen einer Atomverbindung, thätig sind, oder ob es chemische Kräfte anderer, vielleicht einer neuen Art sind. Wäre dies letztere der Fall, so sollten sich die Moleculverbindungen durch irgend eine ihnen allen zukommende besondere Eigenschaft von den „Atomverbindungen“ unterscheiden. Es ist bis jetzt aber nicht gelungen, eine solche Eigenschaft bei ihnen aufzufinden. Die Annahme einer neuen Art von chemischen Kräften ist deshalb also nicht statthaft.

Wenn den Moleculverbindungen aber kein besonderer Charakter eigen ist, wodurch sie sich von den Atomverbindungen unterscheiden lassen, wie kommt man überhaupt dazu, diese Unterscheidung zu machen? Die Antwort auf diese Frage hängt eng mit der Frage nach der Valenz der Elemente zusammen. Die Valenz eines Elementes gibt an, eine wie grosse Zahl chemischer Kräftebeziehungen ein Mischungsgewicht oder ein Atom desselben andern gegenüber jeweilig äussert, und die Maxivalenz gibt diejenige Anzahl dieser Beziehungen an, welche es höchstens zu äussern vermag. Diese Anzahl kann natürlich nur durch eine Vergleichung der verschiedenen Verbindungen, welche die Elemente zu bilden vermögen, gefunden werden. Aber dabei kommen zwei Thatsachen in Betracht, welche diese Vergleichung ausserordentlich schwierig machen. Zum ersten ist es die Thatsache, dass ein und dasselbe Element in seinen Verbindungen nicht immer mit derselben Anzahl von Kräftebeziehungen oder Valenzen nach aussen, d. h. zu den Atomen anderer Elemente, in Thätigkeit ist, sondern dass ein Theil dieser Valenzen im Innern des Atoms in gegenseitiger Action verharret; zum zweiten ist es die

Thatsache, dass auch zwischen den verschiedenen Atomen desselben Elementes ebensoleche Kräftebeziehungen oder Valenzwirkungen vorhanden sein können, als zwischen den Atomen verschiedener Elemente.

Der Einfluss dieser beiden Thatsachen äussert sich vorzüglich in zweifacher Hinsicht, einmal in der Bestimmung der Maxivalenz der Elemente und sodann in der Wahl desjenigen, welches zur Vergleichung dienen, als Einheit gelten soll. Was den letzteren Punkt anlangt, so würden dazu diejenigen Elemente die geeignetsten sein, welche nur einen chemischen Werth besitzen, und unter diesen wieder dasjenige, dem die kleinste Valenz zukommt. Ob beides beim Wasserstoff der Fall ist, ist nicht erwiesen, man nimmt es an und hat ihn deshalb zur Einheit gewählt. So viel scheint wenigstens sicher, dass er in den meisten seiner Verbindungen wirklich nur monovalent ist.

Anders verhält sich die Sache indess bei andern Elementen, welche gewöhnlich als mit dem Wasserstoff äquivalent, d. h. als auch nur monovalent angesehen werden, nämlich bei den Salzbildnern, dem Fluor, Chlor, Brom und Jod. Diese sind es, welche für unsern Zweck vorzüglich in Betracht kommen und eine grosse Anzahl von „Moleculverbindungen“, die manigfaltigen Doppel-Fluoride, -Chloride etc. zu erzeugen im Stande sind.

Aus der Thatsache, dass diese letzteren von den verschiedensten Elementen bekannt sind, muss geschlossen werden, dass ihre Existenz nicht durch den veränderlichen, sondern durch den beständigen Theil in ihnen, also durch das Fluor, das Chlor, das Brom und das Jod bedingt sei. Man würde bei Erklärungsversuchen, auch wenn man sonst keine weitere Veranlassung hätte, es zu thun, doch auch den Fall als einen *a priori* möglichen ins Auge zu fassen haben, dass ein grösserer chemischer Werth der halogenen Körper, als 1 in den Doppelverbindungen zur Wirkung kommen könne, als in den einfachen Fluoriden, Chloriden etc., und dass dies die Ursache für den Zusammenhang der Doppelverbindungen sein könne. Man hätte bei einer solchen Betrachtungsweise den Vortheil, dass dann die Valenzgrössen der mit den Halogenen verbundenen andern Elemente unverändert bleiben würden. Aber es lassen sich für eine solche Annahme, also dafür, dass das Chlor und das Jod mehrwerthig als der Wasserstoff sein können, von ganz verschiedenen Seiten her Beweise beibringen.

Für das Jod wird dies zunächst bewiesen durch die Existenz des Jodtrichlorids. Ueber die Constitution des Jodmono- chlorids



als  $\overset{\text{I}}{\text{J}}\overset{\text{I}}{\text{Cl}}$  herrscht kein Zweifel. Nun werden von diesem aber noch 2 Mgte. Chlor aufgenommen und es entsteht das Trichlorid. Wie soll man dassalbe anders auffassen als  $\overset{\text{III}}{\text{J}}\overset{\text{I}}{\text{Cl}}^3$ , wie kann man anders, als das Jod in ihm trivalent ansehen? Denn wäre es eine „Moleculverbindung“, so müssten nach den früheren Auseinandersetzungen es doch „chemische“ Kräfte sein, welche  $\text{Cl}^2$  an das  $\text{JCl}$  bänden, und dieselben also vom Jod oder vom Chlor oder von beiden ausgehen; das wäre aber nur möglich, wenn entweder das Jod, oder das Chlor, oder beide eine grössere Anzahl chemischer Kräftewirkungen, als eine, besässen, d. h. eben mehr als einwerthig wären.

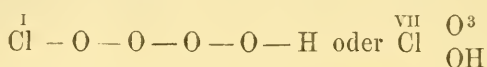
Wenn man dagegen einzuwenden sucht, „dass die zu einer Molekel verbundenen Atome nicht nur auf einander, sondern auch auf die Atome einer andern Molekel, welche der ersteren nahe kommt, Anziehungen von grösserer oder geringerer Stärke ausüben müssen; denn, wenn dies nicht der Fall wäre, wenn die zu einer gesättigten Molekel verbundenen Atome keine Wirkung auf ausserhalb der Molekel befindliche Atome zu üben vermöchten, so würden sie sich auch niemals mit solchen verbinden; es wäre also ein Zerfall der Molekel durch die Wirkung chemischer Affinitäten anderer Molekeln oder Atome gar nicht möglich, was der Erfahrung widerspricht“<sup>1)</sup>, so ist darauf zu erwidern, dass bei dieser Folgerung ganz allein auf die Intensität der Anziehungen von Atomen oder Molekulan Rücksicht genommen ist, nicht aber auf das Wesentlich-Chemische, die Valenz der Atome. So lange eine chemische Verbindung besteht, besteht sie aber durch die Unverändertheit der Werthigkeitsbeziehungen ihrer Atome. Aendern diese sich nicht, so sind keine neuen chemischen Anziehungen möglich, weder zwischen der Verbindung und neuen Atomen, noch zwischen ihr und neuen Moleculen, erst mit der Vergrösserung der in ihr wirksamen Valenzen kann diese Möglichkeit eintreten.

Für das Jod und das Chlor kann die mehrwerthige Natur derselben aber auch aus ihren Sauerstoffverbindungen und zwar aus ihren sauerstoffreichsten Säuren resp. Salzen derselben hergeleitet werden. Wenngleich der Sauerstoff ein divalentes Element ist und er also auch unter sich Beziehungen äussern kann, seine Verbindungen mit andern Elementen also deshalb nicht immer

<sup>1)</sup> L. Meyer, d. modernen Theorien d. Chemie, 2. Aufl., p. 272.

geeignet sein werden, um die Valenz der letzteren daraus zu erschliessen, so ist dies unter gewissen Umständen und so auch in unserem Falle doch vollkommen möglich. Was zunächst die Ueberchlorsäure anlangt, so existiren bekanntlich von ihren sogen. Hydraten die drei folgenden:  $\text{ClO}^4\text{H}$ ,  $\text{ClO}^5\text{H}^3$  und  $\text{ClO}^6\text{H}^5$ . Der Anhydrid ist unbekannt.

Die erstere Verbindung:  $\text{ClO}^4\text{H}$  besitzt einen bestimmten Siedepunkt und kann, je nachdem man den Sauerstoff unter sich in Beziehung denkt oder nicht, die Formeln haben:



Die zweite Verbindung:  $\text{ClO}^5\text{H}^3$  ist fest, sie zerfällt beim Erhitzen in die erste und dritte, lässt sich also nicht unverändert destilliren. Man kann sie deshalb verschieden auffassen:

1) als eine Verbindung von  $\text{ClO}^4\text{H}$  mit 1 Mgt. Krystallwasser,

2) als:  $\overset{\text{VII}}{\text{Cl}} \begin{array}{l} \text{O}^2 \\ (\text{OH})^3 \end{array}$  und

3) als eine Verbindung von  $\text{ClO}^4\text{H} + \text{ClO}^6\text{H}^5$ .

Ihre Constitution ist also sehr zweifelhaft.

Die dritte Verbindung:  $\text{ClO}^6\text{H}^5$  ist eine bei  $+203^\circ$  unverändert destillirende Flüssigkeit. Durch diese Eigenschaft weist sie sich nicht bloß aus als ein chemisches Individuum, sondern auch als eine „Atomverbindung“. Will man das nicht zugeben, will man sie vielmehr als „Moleculverbindung“, bestehend aus  $\text{ClO}^4\text{H}$  und 2 Mgte. Krystallwasser betrachten, so muss man das Wasser in ihr doch in demselben Zustande annehmen, wie ihn das Krystallwasser in Verbindungen hat. Man würde in ihr also eine bei  $203^\circ$  unverändert destillirende Krystallwasserverbindung haben. Eine solche Annahme entspricht aber weder den chemischen Erfahrungen, noch schliesst sie eine Erklärung ein, da die Kräftebeziehungen vom Krystallwasser bis jetzt auch nicht gekannt sind.

Was sodann die Ueberjodsäure betrifft, so kennt man ausser dem Anhydrid nur die Verbindung:  $\text{JO}^6\text{H}^5$ . Dieselbe verliert bei  $100^\circ$  kein Wasser, bei  $130^\circ$  zugleich mit demselben aber auch Sauerstoff. Sie könnte man ebenfalls als eine „Moleculverbindung“ von  $\text{JO}^4\text{H} + 2\text{OH}^2$  oder, da  $\text{JO}^4\text{H}$  für sich nicht existirt, von  $\text{J}^2\text{O}^5 + 5\text{OH}^2$  betrachten wollen.

Nun kann aber die „Moleculverbindung“ einer Säure mit

Wasser keine Salze bilden, in welchen auch der Wasserstoff der Wassermolecule durch Metall ersetzt ist, die also wieder „Moleculverbindungen“ wären, bestehend aus Salz + Metalloxyd; sondern, wenn dies geschieht, so ist damit eben der Beweis geliefert, dass die Säure mehrbasischer Natur ist resp. die als „Moleculverbindung“ betrachtete Wasserverbindung von ihr, keine solche ist, sondern eine „atomistische“ Hydroxylverbindung. Es kann nicht der geringste Zweifel obwalten, wenn dies zumal durch solche Metalle geschieht, welche basische Salze überhaupt nicht bilden, wie das Natrium, das Baryum und das Strontium.

Von der Ueberjodsäure kennt man aber die Salze dieser Metalle von der Formel:  $\text{JO}^6\overset{\text{I}}{\text{M}}^5$  resp.  $\text{J}^2\text{O}^{12}\overset{\text{II}}{\text{M}}^5$ ; folglich muss ihre Constitution  $\text{JO}(\text{OM})^5$  resp.  $\text{J}^2\text{O}^2(\text{O}^2\overset{\text{II}}{\text{M}})^5$ , und die Formel der ihnen entsprechenden Ueberjodsäure  $\text{JO}(\text{OH})^5$  sein. Eine Verknüpfung von Sauerstoff unter sich ist hier aber unmöglich, wenn man den Sauerstoff nicht mehr als divalent annehmen will, was zu thun ganz willkürlich wäre, da andere Verbindungen von ihm keine Veranlassung dazu bieten. Es bleibt also nur übrig, das Jod als heptavalent anzusehen und der Ueberjodsäure von der Formel:  $\text{JO}^6\text{H}^5$  die Constitution:  $\overset{\text{VII}}{\text{JO}}(\text{OH})^5$  zuzuschreiben, sie als fünfbasische oder Pentalhydroxyl-Ueberjodsäure anzusehen.

Von der Ueberchlorsäure:  $\text{ClO}^6\text{H}^5$  kennt man bis jetzt entsprechende Salze nicht. Da dieselbe aber das Analogon von der Ueberjodsäure ist und sich schon durch ihren constanten Siedepunkt als eine „atomistische“ Verbindung ausweist, so muss man ihre Constitution durch die analoge Formel:  $\overset{\text{VII}}{\text{ClO}}(\text{OH})^5$  ausdrücken.

Was für das Jod und für das Chlor gilt, wird natürlich auch für das zwischen beiden stehende ganz analoge Brom zu gelten haben.

Weniger Analogieen als Chlor, Brom und Jod unter sich lässt bekanntlich das Fluor mit ihnen erkennen. Von ihm sind z. B. keine Sauerstoffverbindungen bekannt, indess existiren eine grosse Menge von Doppelfluoriden, welche den Doppelverbindungen der Chloride, Bromide und Jodide völlig entsprechen und deshalb diesen analog constituirt betrachtet werden müssen.

Nachdem somit für das Jod und das Chlor bewiesen und für das Brom und das Fluor durch Analogie erschlossen worden ist, dass alle diese Elemente mehr als eine chem. Kräftebeziehung, d. h. Valenz haben, dass sie auch tri-, ja hepta-valent

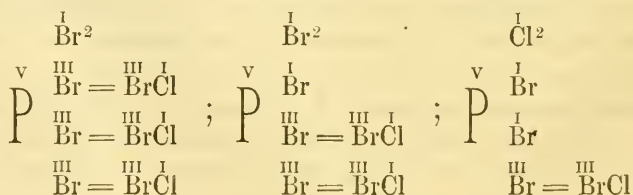
sind, so kann man dieses Ergebniss benutzen, um die bekannten Doppel-Chloride, -Bromide, -Jodide, und -Fluoride auf chemische Kräftebeziehungen zurückzuführen, sie aus den Valenzen dieser Elemente zu erklären. Denn dass jedes polyvalente Element einen Theil seiner Beziehungen auch zwischen seines Gleichen äussern kann, darüber besteht kein Zweifel, seit solche Beziehungen bei derartigen Elementen bestimmt nachgewiesen sind. Warum dasselbe aber für die halogenen Körper nicht möglich sein solle, ist nicht ersichtlich. Es versteht sich, dass bei allen polyvalenten Elementen die Intensität ihrer Valenzen nicht dieselbe zu sein braucht, sondern dass man vielmehr *a priori* sie alle verschieden denken muss und erst dann alle oder einzelne für gleich zu erachten hat, wenn Thatsachen vorliegen, welche es beweisen. Nimmt man zwischen je 1 Mgt. Fluor, Chlor, Brom oder Jod in verschiedenen Fluoriden, Chloriden, Bromiden und Jodiden solche Beziehungen an, denkt man sich etwa diese Elemente trivalent

und mit 2 Valenzen unter sich in Beziehung (z. B. —  $\overset{\text{III}}{\text{Cl}} = \overset{\text{III}}{\text{Cl}} —$ ), so hat man eine vollkommen genügende Erklärung für den Zusammenhalt dieser Verbindungen. Die beiden Zwischen-Valenzwirkungen können der Intensität nach von der dritten, den übrigen Elementen gegenüber thätigen Valenz natürlich verschieden sein, sie können geringer, oder je nach Umständen auch grösser als diese sein. Das letztere wird dann angenommen werden können, wenn die Doppelhaloidverbindungen beständiger sind, als die eine für sich es ist (z. B.  $\text{K}^2\text{PtCl}^6$  ist beständiger als  $\text{PtCl}^4$ ), und das Erstere dann, wenn das Gegentheil der Fall ist.

Versuchen wir nun auf Grund der vorangegangenen Auseinandersetzungen die Verbindungen:



zu begreifen, so werden wir sie als Doppelverbindungen von Bromchlorid mit  $\text{PBr}^5$  resp.  $\text{PCl}^2\text{Br}^3$  aufzufassen und ihre Formeln, wie folgt, zu schreiben haben:



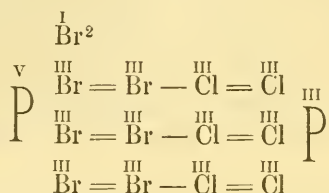


Will man die Verbindungen dagegen betrachten als zusammengefügt aus Phosphorchlorbromiden und Brom, so würde an Stelle von  $= \overset{\text{III}}{\text{Br}} - \overset{\text{I}}{\text{Cl}}$  zu treten haben  $= \overset{\text{III}}{\text{Br}} - \overset{\text{I}}{\text{Br}}$  und dieses Brom oder Chlor oder beiden gegenüber wirksam gedacht werden müssen. Da man aber bis jetzt Verbindungen solcher Art nicht kennt, denn die bekannten Doppelverbindungen enthalten immer als verknüpfendes Element dasselbe Element, und da eine Nöthigung zu der Annahme, es könnten auch zwei verschiedene Halogene den Zusammenhalt herstellen, thatsächlich nicht vorliegt, so wird man die letztere Annahme als irgend wie begründet nicht ansehen können.

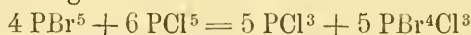
Für die oben angegebene Verbindungsart spricht aber weiter auch noch die Bildung der Verbindung  $\text{PCl}^3\text{Br}^5$  aus  $\text{PBr}^5$  und  $3\text{BrCl}$ . Fügt man nämlich zu 1 Mgt.  $\text{PBr}^5$  (20 Gr.), das sich in einem durch eine Kältemischung gekühlten Rohr befindet, allmählig 3 Mgte  $\text{BrCl}$  (18 Gr.), so findet sofort unter Erwärmung Einwirkung statt. Wird, nachdem die nöthige Menge Bromchlorid zugegeben ist, das Rohr zugeschmolzen, unter Abkühlen umgeschüttelt, so löst sich zuletzt bei einer Wärme von  $+30^\circ$  Alles zu einer homogenen dunklen Flüssigkeit auf, welche beim Abkühlen auf etwa  $+15^\circ$  zu langen, braungelben, nadelförmigen, stark glänzenden Krystallen erstarrt, welche erst wieder bei  $+23^\circ$  schmelzen. Dieselben sind die reine Verbindung:  $\text{PBr}^5, 3\text{BrCl}$ . Ihre Eigenschaften weichen nur darin von denen ab, welche Prinvaux für seine Verbindung angibt, dass sie nicht bei  $+4-5^\circ$ , sondern schon früher erstarren.

Versucht man auf die analoge Weise die Verbindungen:  $\text{PBr}^5, 2\text{BrCl}$  und  $\text{PBr}^5, \text{BrCl}$  darzustellen, so gelingt das nicht, man erhält immer nur die Verbindung  $\text{PBr}^5, 3\text{BrCl}$ , in welcher sich das überschüssige  $\text{PBr}^5$  auflöst. Diese Auflösung ist vollkommen beim anhaltenden Erhitzen auf  $100^\circ$  möglich. Nach dem Abkühlen bis auf  $+30^\circ$  hat man auskrystallisirtes überschüssiges  $\text{PBr}^5$ , und die flüssig gebliebene Verbindung:  $\text{PBr}^5, 3\text{BrCl}$ , welche erst bei  $+15^\circ$  erstarrt und bei  $+23^\circ$  wieder schmilzt. Es ist darnach also nicht wahrscheinlich, dass die von Prinvaux angeführte Verbindung:  $\text{PBr}^5, 2\text{BrCl}$  ein einfaches chemisches Individuum ist. Die Thatsache, dass Verbindungen von  $\text{PBr}^5$  mit weniger als  $3\text{BrCl}$  nicht existiren, ist immerhin merkwürdig. Sie führt auf den Gedanken, dass auch die Verbindung:  $\text{PCl}^3\text{Br}^4$ , deren Existenz nicht bezweifelt werden kann, da sie auch von

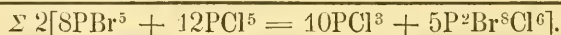
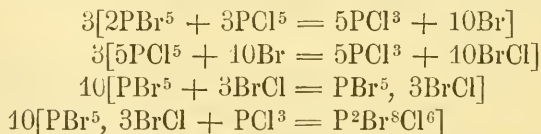
Michaelis erhalten und untersucht worden ist, und welche als  $\text{PCl}^2\text{Br}^3$ ,  $\text{BrCl}$  aufzufassen sein würde, vielleicht eine andere Constitution besitzt, nämlich:  $\text{PCl}^3\text{Br}^8 + \text{PCl}^3(=2\text{PCl}^3\text{Br}^4)$  ist. In diese beiden Verbindungen zerfällt sie wirklich beim Erhitzen auf  $60^\circ$  und aus ihnen bildet sie sich beim Erkalten wieder. Ihre Formel wäre dann:



Dieselbe Verbindung entsteht auch, neben Phosphortrichlorid, wenn man Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid im verschlossenen Rohr aufeinander einwirken lässt. Die Einwirkung beginnt bei gewöhnlicher Temperatur und vollendet sich bei  $+40^\circ$ , wo Alles sich verflüssigt und in 2 Schichten getrennt hat, die obere ist das  $\text{PCl}^3$ , die untere aber die geschmolzene und beim Abkühlen erstarrende Verbindung entstanden nach der Gleichung:



Wendet man eine grössere Menge von Pentabromid an, als dieser Gleichung entspricht, so bleibt dasselbe unverändert. Die Reaction wird wohl in folgenden Phasen verlaufend zu denken sein



Es ist jedenfalls merkwürdig, dass bei dieser Einwirkung nicht das von Michaelis beschriebene Phosphorchlorbromid:  $\text{PCl}^3\text{Br}^2$  entsteht, nach der dieselben Mengen von Phosphorpentabromid und Phosphorpentachlorid erfordernden Gleichung:

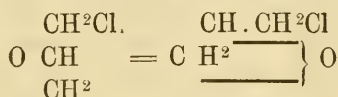


# Beiträge zur Kenntniss des Epichlorhydrins.<sup>1)</sup>

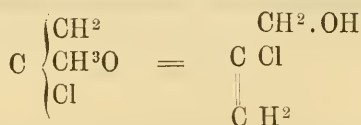
Von

**Dr. E. Laufer.**

Man hat über die Constitution des mit dem salzsauren Acrolein metameren Epichlorhydrins verschiedene Ansichten. Reboul betrachtet diese Verbindung als das Chlorhydrin eines noch unbekannten Alkohols, des Glycids. Erlenmeyer dagegen meint, dass der Sauerstoff des Epichlorhydrins an zwei Kohlenstoffe gebunden sei. Er sieht das Epichlorhydrin demnach an als ein Aethylenoxyd, worin ein Wasserstoff durch Monochlormethyl ersetzt ist. Die Verbindung hat nach ihm somit die Constitution:



Kolbe fasst dieselbe ähnlich wie Reboul auf. Er hält sie für ein Sumpfgas, worin zwei Wasserstoffe durch Methylen und je ein Wasserstoff durch Oxymethyl und Chlor ersetzt sind. Nach ihm ist die Verbindung also constituirt:



also ein Aethylen, von dem ein Wasserstoff durch Chlor, ein anderer durch Hydroxyl-Methyl ersetzt ist.

Durch die folgenden Versuche sollte gesehen werden, ob das Chlor darin wirklich nicht einfach gegen alkoholische oder saure

<sup>1)</sup> Diese Abhandlung sollte an zweiter Stelle im Hefte stehen, aus Versehen steht sie zuletzt. G.

Gruppen ausgewechselt und so Glycidverbindungen erzeugt werden könnten.

Bei der Darstellung des zu folgenden Versuchen angewandten Epichlorhydrins wurde im Allgemeinen das von Hübner und Müller <sup>1)</sup> angegebene Verfahren befolgt, zur Zersetzung des von 160—210° aufgefangenen Dichlorhydrins aber käufliche rohe Natronlauge, welche bis zu einem spec. Gewicht von 1,5 eingedampft worden war, verwandt.

Dieselbe wurde zu gleichen Theilen zu dem unreinen Dichlorhydrin in kleinen Portionen gegeben, umgeschüttelt und vor jedesmaligem Nachschütten und Umschütteln die durch die Einwirkung stark erhitzte Flüssigkeit erst wieder erkalten gelassen. Es ist gut, die Glaskolben locker mit einem Kork zu schliessen, um keinen Verlust zu erleiden, wenn bei zu starker Erwärmung das gebildete Epichlorhydrin zum Sieden kommt und dann an den Wänden des Gefässes herauf destillirt.

Das Epichlorhydrin schwimmt dann zum grössten Theil entweder in Form eines leicht flüssigen Oeles auf der wässerigen Emulsion und kann nach längerem Stehen von derselben abgossen werden, oder es bleibt mit letzterer so innig vermischt, dass es sich nicht von ihr abgiessen lässt.

Dies tritt meist dann ein, wenn die Operation langsam vollführt und eine bedeutende Erwärmung nicht statt hatte. Wird der Kolben dann aber einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so sammelt sich nach einigem Stehen oben das Oel.

Werden die je rückständig verbleibenden wässerigen Salzmengen mit so viel Wasser versetzt, dass die Salze grösstentheils gelöst sind, und dann destillirt, so erhält man noch eine beträchtliche Menge Oel.

Das Epichlorhydrin wurde rectificirt und das bei 114,5° uncorr. Uebergehende zu den Versuchen verwandt.

---

### I. Einwirkung von alkoholfreiem Natriumäthylat auf Epichlorhydrin.

Die Einwirkung von alkoholhaltigem Natriumäthylat auf Epichlorhydrin ist schon bekannt.

---

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 159, p. 170.



Reboul und Lourenço<sup>1)</sup> erhielten bei dieser Einwirkung neben Diäthylglycerin das Triäthylidiglycerin  $C^{12}H^{26}O^5$  nach folgenden Gleichungen:



Triäthylidiglycerin



Diäthylglycerin.

Das Triäthylidiglycerin siedet bei  $290^{\circ}$  und ist ein in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Oel.

Man sieht aus den Gleichungen, dass in jedem Falle Alkohol an der Umsetzung Theil genommen hat, nämlich so, dass 1 Mgt. davon direct mit aufgenommen wurde. Andere Producte musste natürlich diese Umsetzung liefern, wenn kein Alkohol vorhanden war, wenn also die Umsetzung mit alkoholfreiem Natriumalkoholat geschah.

Das alkoholfreie Natriumalkoholat wurde gleich in den zur Einwirkung bestimmten Glasröhren dargestellt und die zur Aufnahme der Aethoxylgruppe nöthige berechnete Menge Epichlorhydrin zugegeben. Die zugeschmolzenen Röhren wurden anfangs im Wasserbade erhitzt, bei welcher Temperatur die Einwirkung bereits begann. Nach mehrstündigem Erhitzen im Luftbade auf  $130^{\circ}$  schien die Einwirkung vollendet zu sein. In den Röhren war jetzt ein braunes dickflüssiges Oel, während anfangs das leichtflüssige Epichlorhydrin vollständig in das Natriumalkoholat eingedrungen war. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kein Druck.

Die nähere Untersuchung des Röhreninhaltes ergab:

A, ein in Wasser und Aether lösliches Oel.

B, ein in Wasser unlösliches, in Aether lösliches Oel.

C, einen in Wasser und Aether unlöslichen festen Körper.

D, ein in Alkohol lösliches Salz.

Zur Trennung dieser Substanzen wurden zwei Wege eingeschlagen.

Bei den ersten Versuchen wurde der Inhalt der Röhren zuerst mit Wasser behandelt, dieses mehrmals abgegossen und zuletzt der unlösliche Rückstand mit Wasser mehrfach ausgekocht. Beim

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 119, p. 233.

theilweisen Destilliren des wässerigen Auszuges ging nur Wasser mit etwas Alkohol über. Mithin war kein leicht flüchtiger Körper vorhanden. Die wässerige Lösung wurde darauf mit Salzsäure angesäuert und mit Natriumcarbonat wieder alkalisch gemacht, dann eingedampft und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Dabei schied sich ein gelbes Oel aus, welches aus den Salzen mit Aether vollständig ausgezogen wurde und nach dessen Entfernung im Wasserbade wieder zurückblieb. Das rückständige Salz wurde mehrfach mit Alkohol behandelt. Die alkoholische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels im Wasserbade ein Salz, welches mehrfach in absolutem Alkohol wieder gelöst wurde, um das erst mit gelöste Kochsalz davon zu trennen.

So war das in Wasser lösliche Oel A und das in Alkohol lösliche Salz B gewonnen.

Es blieb noch übrig, den in Wasser unlöslichen Theil weiter zu trennen. Derselbe bildete eine sich an den Wänden des Gefässes anhängende Substanz. Dieselbe wurde nun öfter mit Aether bei aufrechter Kühlvorrichtung ausgekocht. Die abgehobene ätherische Lösung hinterliess nach dem Destilliren des Aethers ein sehr zähflüssiges gelbes Oel B, welches durch wiederholtes Schütteln mit Wasser von noch zurückgehaltenem in Wasser löslichem Oele befreit wurde.

Als in Wasser und Aether unlöslich blieb nun noch ein weisser elastisch zitternder Körper C übrig, welcher nochmals durch Auskochen mit Wasser und Aether gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Bei weiteren Versuchen wurde die Trennungsweise der verschiedenen Producte dahin abgeändert, dass der Inhalt der Röhren zuerst mit Aether behandelt und so die beiden Oele ausgezogen wurden, von denen das eine, in Wasser lösliche, von dem andern darin unlöslichen B durch öfteres Schütteln mit Wasser getrennt wurde. Die wässerige Lösung, auf dem Wasserbade vom Wasser befreit, hinterliess dann das Oel A, welches weiter über Schwefelsäure getrocknet wurde. Der in Aether unlösliche Rückstand enthielt noch Salze und den in Wasser und Aether unlöslichen elastischen Körper C. Er wurde daher mit Wasser ausgezogen, wobei die Salze in Lösung gingen und der elastische Körper allein zurückblieb. Die Lösung der Salze wurde so weit als möglich zur Trockne gebracht, zuletzt auf dem Wasserbade, und mit Alkohol das organische Salz D ausgezogen, welches nach dem Ab-

destilliren des Alkohols zurückblieb und, wie oben angegeben, gereinigt wurde.

### 1) Das in Wasser und Aether lösliche Oel A.

Dieses Oel ist dünnflüssig, farblos, in Alkohol löslich. Es besitzt einen bitteren Geschmack. Beim Erhitzen im Röhrchen destillirt es unter Acroleinentwicklung. Dasselbe wurde unter der Luftpumpe über Schwefelsäure längere Zeit getrocknet und dann analysirt.

I. 0,3595 Gr. desselben gaben 0,7200 Gr.  $\text{CO}^2$  und 0,31170 Gr.  $\text{OH}^2$ , entsprechend 54,6% C und 9,6% H.

II. 0,3485 Gr. Oel gaben 0,6935 Gr.  $\text{CO}^2$  und 0,30625 Gr.  $\text{OH}^2$ , entsprechend 54,8% C und 9,7% H.

gefunden:			
C	=	54,6	54,8
H	=	9,6	9,7
O	=	35,8	35,5
		100,0	100,0

Nach weiterem mehrwöchentlichen Trocknen gaben:

III. 0,19215 Gr. Oel 0,3849 Gr.  $\text{CO}^2$  und 0,1630 Gr.  $\text{OH}^2$ , entsprechend 54,6% C und 9,4% H und

IV. 0,17520 Gr. Oel gaben 0,35168 Gr.  $\text{CO}^2$  und 0,1537 Gr.  $\text{OH}^2$ , entsprechend 54,7% C und 9,1% H.

gefunden:			
C	=	54,6	54,7
H	=	9,4	9,1
O	=	36,0	36,2
		100,0	100,0

Diese Zahlen würden der Formel:  $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^3$  entsprechen.

berechnet:			gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
$\text{C}^6$	72	54,5	54,6	54,8	54,6	54,7
$\text{H}^{12}$	12	9,0	9,6	9,7	9,4	9,1
$\text{O}^3$	48	36,5	35,8	35,5	36,0	36,2
		132	100,0	100,0	100,0	100,0

Da der gerade Kohlenstoffgehalt dieser Formel aber nicht auf ein einfaches Umsetzungsproduct hinweist und da eine völlige Trennung des im Wasser löslichen Oels A von dem im Wasser unlöslichen B nicht sicher geschehen zu sein braucht, indem das Oel B in reinem Wasser wohl unlöslich ist, jedoch in einer wässrigen Lösung von A nicht ganz unlöslich sein kann, so konnte das analysirte Product das Oel A verunreinigt durch etwas vom Oel B darstellen.

## 2) Das in Wasser unlösliche, in Aether lösliche Oel B.

Dieses Oel ist in Wasser und Natronlauge unlöslich. Je nach den oben angegebenen Wegen, die entstandenen Producte zu trennen, resultiren zwei ihrer äusseren Beschaffenheit nach scheinbar verschiedene Oele, indem das auf die erste Art der Trennung erhaltene sehr dickflüssig und nach längerem Stehen vollständig zähgummi- oder leimartig wurde; das auf die zweite Art gewonnene dagegen dickflüssig blieb. Beide liessen sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Sie entwickelten Aerolein und hinterliessen Kohle. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure wurden sie analysirt.

Ia 0,1556 Gr. des zähgummiartigen Oeles gaben 0,32155 Gr.  $\text{CO}^2$  und 0,1279 Gr.  $\text{OH}^2$ , entsprechend 56,3% C und 9,1% H.

Ib 0,1620 Gr. desselben gaben 0,33585 Gr.  $\text{CO}^2$  und 0,13525 Gr.  $\text{OH}^2$ , entsprechend 56,4% C und 9,2% H.

Ila 0,2131 Gr. des dickflüssig gebliebenen Oeles gaben 0,44625 Gr.  $\text{CO}^2$  und 0,17325 Gr.  $\text{OH}^2$ , entsprechend 57,1% C und 9,0% H.

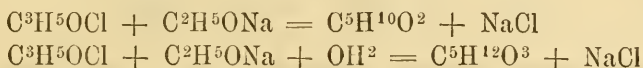
Ilb 0,19195 Gr. gaben 0,4039 Gr.  $\text{CO}^2$  und 0,15810 Gr.  $\text{OH}^2$ , entsprechend 57,3% C und 9,1% H.

Aus diesen Zahlen lässt sich keine mit ihnen gut stimmende einfache Umsetzungsformel herleiten. Nimmt man an, was durchaus möglich ist, dass durch die Trennung der beiden Oele mittelst Wasser, wie schon oben bemerkt, nicht blos der in Wasser lösliche Theil von dem in Wasser unlöslichen Oel beigemischt haben kann, sondern auch der in Wasser unlösliche Theil von dem im Wasser löslichen noch zurückhalten kann, so hätten wir es bei dem in Wasser unlöslichen Oel B zu thun mit einem Körper, der etwas vom Oel A noch beigemischt enthielte.

Verfolgen wir den Weg dieser Vorstellung weiter, so führt



uns derselbe dahin, dass dann das reine Oel A einen geringeren Kohlenstoffgehalt, das reine Oel B dagegen einen höheren Kohlenstoffgehalt besitzen muss, als die von ihnen analysirten Portionen ergaben. Und so können wir zu 2 Formeln für sie gelangen, welche einer einfachen Umsetzung des Epichlorhydrins mit dem Natriumalkoholat entsprechen. Wir würden nämlich für das Oel A die Formel:  $C^5H^{12}O^3$  und für das Oel B die Formel:  $C^5H^{10}O^2$  erhalten. Entstanden würden diese Verbindungen sein nach folgenden Gleichungen:



Oel A.					Oel B.				
ber.	gefunden				gefunden				ber.
	I.	II.	III.	IV.	Ia.	Ib.	IIa.	IIb.	
C <sup>5</sup> = 50,0	54,6	54,8	54,6	54,7	56,3	56,4	57,1	57,3	58,8 = C <sup>5</sup>
H <sup>12</sup> = 10,0	9,6	9,7	9,4	9,1	9,1	9,2	9,0	9,1	9,8 = H <sup>10</sup>
O <sup>3</sup> = 40,0	—	—	—	—	—	—	—	—	31,4 = O <sup>2</sup>
	100,0								100,0

Das im Wasser lösliche Oel A würde darnach unreines Monäthylglycerin sein, womit seine Löslichkeit in Wasser im Einklang steht; das in Wasser unlösliche Oel aber der Hauptsache nach wohl ein Polymeres von  $C^3H^5O(OC^2H^5)$  oder ein unter Austritt von Wasser entstandenes Condensationsproduct desselben, z. B.  $C^{10}H^{18}O^3 (= 2C^5H^{10}O^2 - OH^2)$ . Auf keinen Fall ist unter diesen ölförmigen Producten der Aethylglycidäther:  $C^5H^{10}O^2$  enthalten, den Reboul aus Aethylchlorhydrin und Kalilauge darstellte.

### 3) Der in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Körper C.

Dieser Körper ist weiss, elastisch und äusserst hygroskopisch. Ueber Schwefelsäure nimmt er bedeutend an Volum ab, beim Erhitzen im Röhrchen giebt er ein gelbes öliges Destillat und lässt unter starker Acroleinentwicklung Kohle zurück. Reagenzpapieren gegenüber verhält er sich neutral. Da er beim Trocknen im Luftbade beständig unter Zersetzung abnahm, so wurde es zur Analyse im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet.

0,3188 Gr. Substanz gaben 0,6255 Gr.  $CO^2$  und 0,2394 Gr.  $OH^2$ , entsprechend 53,4% C und 8,4% H.

0,22595 Gr. Substanz gaben 0,4426 Gr.  $\text{CO}^2$  und 0,17190 Gr.  $\text{OH}^2$ , entsprechend 53,5% C und 8,3% H.

Die erhaltenen Zahlen führen auf die Formel  $\text{C}^{15}\text{H}^{28}\text{O}^5$ , welche sich aus  $3[\text{C}^3\text{H}^5\text{O}(\text{OC}^2\text{H}^5)] - \text{OH}^2 = \text{C}^{15}\text{H}^{28}\text{O}^5$  zusammensetzt.

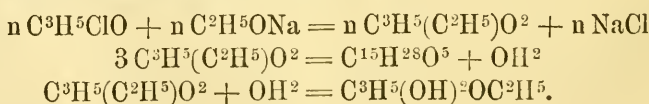
	berechnet	gefunden	
$\text{C}^{15} =$	53,6	53,4	53,5
$\text{H}^{28} =$	8,3	8,4	8,3
$\text{O}^5 =$	38,1	38,2	38,2
<hr/>			
$\text{C}^{15}\text{H}^{28}\text{O}^5 =$	100,0	100,0	100,0

Der Körper erscheint demnach als ein unter Wasseraustritt entstandenes Condensationsproduct des Aethoxyl-Glycids. Das bei seiner Bildung austretende Wasser hat jedenfalls zur Bildung des öligen Productes A beigetragen.

#### 4) Das in Alkohol lösliche Salz D.

Dasselbe wurde verunreinigt gewonnen in Gesalt einer braunen Flüssigkeit, welche einen süßen Geschmack besass und offenbar Glycerin beigemischt enthielt. Dieses wurde von dem Salze dadurch getrennt, dass die braune Flüssigkeit mit Salzsäure gemischt und mehrmals mit alkoholfreiem Aether geschüttelt wurde. Die ätherische Lösung wurde abgehoben, mit Chlorealcium entwässert und der Aether abdestillirt. Es blieb ein sauer riechendes Oel zurück welches sich unter schwacher Kohlensäureentwicklung in Natriumcarbonat löste. Das Natronsalz wurde nochmals mit Salzsäure und Aether behandelt, aber es blieb so wenig übrig, dass eine weitere Untersuchung aufgegeben werden musste.

Nach dem Vorhergehenden wird man also, Alles zusammenfassend, wohl annehmen können, die Einwirkung von alkoholfreiem Natriumalkoholat auf Epichlorhydrin verlief im Wesentlichen nach folgenden Gleichungen:



## II. Einwirkung von trockenem Kaliumacetat auf Epichlorhydrin.

Kaliumacetat wurde in einem Porzellantiegel geschmolzen, in eine heisse Reibschale ausgegossen und so rasch als möglich gepulvert. Das Pulver wurde sofort in Röhren geschüttet und die zur vollständigen Auswechslung des Chlors nöthige berechnete Menge Epichlorhydrin zugegeben. Die Röhren wurden nach und nach, anfangs im Wasserbade, dann im Luftbade bis auf 150—160° erhitzt. Längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten, schien die Einwirkung vollendet. In den Röhren war kein Druck. Es war eine ziemliche Menge braunes leicht flüssiges Oel entstanden, welches sich sehr leicht in Aether löste. Der Inhalt der Röhren wurde daher mit absolutem Aether ausgezogen. Nach Abheben und Destillation des Aethers auf dem Wasserbade blieb ein gelbes bitter schmeckendes Oel zurück. Eine Röhre, in welche 17 Gr. Epichlorhydrin mit 17 Gr. Kaliumacetat eingeschlossen war, gab 9 Gr. dieses Oeles. Dasselbe liess sich destilliren. Anfangs ging ziemlich viel Wasser über, dann destillirte eine grössere Menge bis 160°, wahrscheinlich zum grossen Theile unverändertes Epichlorhydrin. Dann stieg das Thermometer langsam auf 180°, dann rascher bis etwa 230°, von wo an es allmählich bis zu 280° kam. Bei Temperaturen über 260° trat schon eine merkliche Zersetzung ein. Es entwickelte sich Acrolöin und die Destillate waren braun gefärbt. In den Gefässen blieb ein theerartiges Harz. Vergeblich wurde versucht, durch mehrwöchentliches Rectificiren die Destillate völlig zu trennen. Da dies nicht gelang, sondern sich nur erkennen liess, dass das Product hauptsächlich aus zwei Theilen, nämlich aus einem bis 200° übergehenden chlorhaltigen und aus einem bei etwa 250° siedenden chlorfreien Oel bestand und da bei der Rectification stetig ein Theil des höher siedenden unter Wasserbildung sich in theerähnliche zurückbleibende schwarze Massen verwandelte, so wurde die weitere Untersuchung aufgegeben, um die Einwirkung von Epichlorhydrin auf trocknes Argentiacetat vorzunehmen.

Der in Aether unlöslich gebliebene Röhreninhalt hinterliess beim Ausziehen mit Wasser ein voluminöses anfangs weisses, beim Trocknen grau und zuletzt bräunlichschwarz zähklebrig

werdendes Harz, welches bei dieser Veränderung auch beträchtlich an Volumen abnahm.<sup>1)</sup>

### III. Einwirkung von trockenem Argentiacetat auf Epichlorhydrin.

Eben bereitetes krystallisirtes, bei 100° getrocknetes Argentiacetat wurde mit Epichlorhydrin in den zur vollständigen gegenseitigen Einwirkung berechneten Mengen in Röhren eingeschlossen und zwar wurden zu einem ersten Versuche angewandt: 16 Gr. Argentiacetat und 12 Gr. Epichlorhydrin, von letzterem also ein Ueberschuss. Dasselbe kroch vollständig zwischen die Nadeln des Silbersalzes ein und begann bei einer Temperatur von 150° einzuwirken. Auf 160° mehrere Stunden erhitzte Röhren enthielten fast alles Silber als Chlorsilber und ein braunes, leichtflüssiges Oel, welches mit wasserfreiem Aether ausgezogen wurde. Die ätherische Lösung liess sich leicht von dem Chlorsilber abgiessen und hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade das leichtflüssige Oel. Bei angegebener Versuche wurden 13 Gr. desselben gewonnen. Leichter und vollständiger war die Einwirkung, wenn das Argentiacetat vorher fein gepulvert wurde. Bei einem zweiten Versuche wurden 38,5 Gr. Acetat und 26 Gr. Epichlorhydrin angewandt und 29 Gr. Oel erhalten. Im Ganzen waren 64 Gr. Oel dargestellt worden. Dasselbe liess sich destilliren und ging etwa von 80—270° über, bei welcher letzterer Temperatur sichtlich Zersetzung eintrat. Das Quecksilber stieg anfangs rascher bis auf 160°, dann langsamer auf 200°, von wo es wieder rascher bis etwa auf 240° stieg und dann allmählich bis 270°; es verhielt sich also gerade so, wie bei der Destillation des durch die Einwirkung von Kaliumacetat erhaltenen Oeles. Nach langem Rectificiren des Oeles gelang es, dasselbe in seine Theile zu zer-

<sup>1)</sup> Dasselbe gab Hrn. Dr. Taubert bei der Analyse einmal 51,50% Kohlenstoff und 7,40% Wasserstoff, ein anderes Mal 51,20% Kohlenstoff und 7,20% Wasserstoff. Die Formel:  $C^2H^5(C^2H^3O^2)O$  verlangt: 51,70% Kohlenstoff und 6,90% Wasserstoff. Darnach sieht es so aus, als ob dasselbe in der That durch einfache Auswechslung des Chlors gegen die Acetatgruppe aus dem Epichlorhydrin hervorgegangen sei, es ist aber den Eigenschaften des Productes nach anzunehmen, dass dabei jedenfalls zugleich eine Polymerisation stattgefunden hat. Vergl. auch oben p. 123.



legen. Es bestand dem bei weitem grössten Theile nach aus noch unverändertem Epichlorhydrin, wobei auch etwas Wasser war. Ferner erhielt es noch ein chlorhaltiges Product, dessen Siedepunkt zwischen  $170-174^{\circ}$  lag (Dichlorhydrin?), und ein chlorfreies Oel, das bei  $250-253^{\circ}$  siedete. Ueber  $265^{\circ}$  etwa destillirten Glycerinverbindungen, welche unter Bräunung Acrolöin entwickelten und schwarze harzartige Körper als Rückstand liessen.

Die so gewonnenen Theile wurden nun durch lange fortgesetztes Rectificiren so weit als möglich gereinigt und zunächst das bei  $170-174^{\circ}$  siedende Oel auf seinen Chlorgehalt geprüft.

0,2224 Gr. Oel gaben 0,4406 Gr. Chlorsilber, also 0,01968 Gr. Chlor =  $49,3\%$ .

Dem Siedepunkt nach wird wohl dieses Product hauptsächlich Dichlorhydrin sein. Dasselbe verlangt: 55,0 Proc. Chlor. Auf keinen Fall war es aber noch durch die fractionirte Destillation rein geworden. Leider war zu wenig Substanz vorhanden, um durch weitere Rectificationen es reinigen zu können.

Nach längerem Rectificiren wurde das von  $250-253^{\circ}$  übergehende Oel analysirt.

0,1235 Gr. Oel gaben 0,2165 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0,07860 Gr.  $\text{OH}^2$ , entsprechend  $47,90\%$  C und  $7,07\%$  H.

Seiner Zusammensetzung und seinem sonstigen Verhalten nach stimmt dieses Oel überein mit dem von Berthelot bei dem Erhitzen von Glycerin mit Eisessig auf  $200-275^{\circ}$  erhaltenen Diacetin, nur differirt der Siedepunkt, welchen Berthelot bei  $280^{\circ}$  angibt.

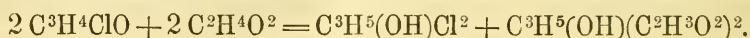
Es ist ein leichtflüssiges farbloses Oel von 1,148 spec. Gew. bei  $23^{\circ}$ , welches sich in vielem Wasser, in Alkohol und Aether aber leicht löst und einen bitteren Geschmack besitzt.

		gefunden	
		Berthelot	Bei $250-253^{\circ}$ siedendes Oel
Diacetin	ber.		
C <sup>7</sup> = 84	47,7	47,6	47,9
H <sup>12</sup> = 12	6,8	7,3	7,1
O <sup>5</sup> = 80	45,5	45,1	45,0
		100,0	100,0

Ein Theil dieses Oeles wurde in eine Röhre mit etwa dem sechsfachen Volumen Wasser eingeschlossen und längere Zeit auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Es hatte sich in dieser Wassermenge vollständig

gelöst und zerlegte sich beim Erhitzen in Glycerin und Essigsäure, welche durch Destillation getrennt und weiter nachgewiesen wurden.

Die Bildung von Dichlorhydrin und Diacetin kann man sich nach folgender Gleichung denken:



Die dazu nöthige Essigsäure kann entstehen durch die Zersetzung von Epichlorhydrin in Salzsäure und den Rest:  $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}$ , welche erstere dann aus dem Argentiacetat die Essigsäure freimachen und welcher letzterer durch seine Veränderung die harz- und theerähnlichen Producte liefern würde.

Aus diesen Versuchen geht also ebenso, wie aus denen von Anderen angestellten hervor, dass einfache Glycidabkömmlinge bei dem Versuch, das Chlor im Epichlorhydrin durch andere einwerthige Reste alkoholischer oder saurer Natur zu ersetzen, kaum gebildet werden, sondern dass meist, durch eine andere nebenher gehende Zersetzung bedingt, Abkömmlinge des Glycerins entstehen.

Die in vorstehender Arbeit mitgetheilten Versuche wurden im hiesigen Univ.-Laboratorium ausgeführt. Ich sage Herrn Prof. G e u t h e r für seinen mir dabei gewährten gütigen Beistand meinen wärmsten Dank.

Jena, August 1873.



# Inhalt.

---

	Seite
Dr. August Taubert, Beiträge zur Kenntniss des salzsauren Acroleins . . . . .	1
A. Geuther, Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung . . . . .	24
Dr. Franz Meissner, Ueber mehrbasische Verbindungen der Säuren des Stickstoffs . . . . .	26
Dr. A. L. Ponndorf, Zur Kenntniss der unterphosphorigen Säure . . .	45
Dr. Georg Klien, Ueber die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Trichloressigsäure . . . . .	63
Derselbe, Ueber die Darstellung des Monochlor-Diaethoxyl-Äthan . .	67
Dr. H. Werner, Ueber die Einwirkung verschiedener Körper auf Nitroäthan . . . . .	70
Dr. O. Krey, Zur Kenntniss der gechlorten Acetale u. einige ihrer Abkömmlinge . . . . .	84
Dr. E. Chambon, Zur Kenntniss des Phosphoroxybromchlorids . . .	92
Derselbe, Ueber die Einwirkung von Phosphoroxaethylverbindungen auf Phosphorchloride und phosphorige Säure. . . . .	97
A. Geuther, Ueber einige bei der Umsetzung von Phosphorverbindungen statthabende nähere Vorgänge . . . . .	104
Derselbe, Ueber die Constitution der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure . . . . .	116
Derselbe, Ueber die Constitution der Phosphorbromchloride und über „Moleculverbindungen“ im Allgemeinen . . . . .	128
Dr. E. Laufer, Beiträge zur Kenntniss des Epichlorhydrins . . . .	141















3 2044 072 224 35



